

**JOSÉ FRANCISCO DOS SANTOS SILVEIRA JUNIOR**

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA,  
PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA DE BLENDA  
DE AMIDO GRANULAR, MODIFICADO E POLI (ÁCIDO LÁCTICO)**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação  
em Ciência dos Alimentos do  
Centro de Ciências Agrárias,  
Universidade Federal de Santa  
Catarina, como requisito final  
para a obtenção do Título de  
Mestre em Ciência dos  
Alimentos.

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carmen  
Maria Olivera Müller

**FLORIANÓPOLIS**  
**2016**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silveira Junior, José Francisco dos Santos  
ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, PROPRIEDADES  
MECÂNICAS E DE BARREIRA DE BLENDS DE AMIDO GRANULAR,  
MODIFICADO E POLI (ÁCIDO LÁCTICO) / José Francisco dos  
Santos Silveira Junior ; orientadora, Carmen Maria  
Olivera Müller - Florianópolis, SC, 2016.  
92 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós  
Graduação em Ciência dos Alimentos.

Inclui referências

1. Ciência dos Alimentos. 2. Extrusão. 3. Propriedades  
mecânicas. 4. Biodegradável. I. Olivera Müller, Carmen Maria  
. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de  
Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. III. Título.

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA,  
PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA DE BLENDA  
DE AMIDO GRANULAR, MODIFICADO E POLI (ÁCIDO LÁCTICO)**

**Por**

**José Francisco dos Santos Silveira Junior**

Esta **Dissertação** foi julgada adequada para obtenção do Título de **Mestre** “em Ciência dos Alimentos”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência dos Alimentos.

Florianópolis, 28 de junho de 2016

---

Prof.(a). Dr.(a). Ana Carolina de Oliveira Costa  
Coordenador

**Banca Examinadora:**

---

Prof.(a). Dr.(a). Carmen Maria Olivera Müller  
Orientador (UFSC)

---

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires  
Membro (UFSC)

---

Prof.(a). Dr.(a). Edna Regina Amante  
Membro (UFSC)

---

Prof.(a). Dr.(a). Elane Schwinden Prudêncio  
Membro (UFSC)



As mulheres da minha vida:  
Mãe Maria Rejane Rajab  
e companheira Francieli Braghini  
**Dedico**



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força e proteção, a minha mãe Maria Rejane Rajab, extraordinária mulher que me incentivou desde sempre e ao meu pai José Francisco dos Santos Silveira pelo apoio e sabedoria.

A minha inseparável companheira Francieli Braghini pelo amor e cumplicidade sempre.

A Professora Doutora Carmen Maria Olivera Müller minha orientadora por toda dedicação, conhecimento, motivação e paciência.

Ao Professor Doutor Alfredo Tibúrcio Nunes Pires por ter me recebido de maneira acolhedora no grupo de pesquisa POLIMAT, o qual fiz além de colegas amigos para a vida toda. Em especial ao Idejan Padilha Gross, Mauro Vestena, Fernanda Coutinho Soares, Samuel Clasen e Guilherme Pazini por terem dividido seus conhecimentos com tanta boa vontade, pelos momentos de alegria, descontração e companheirismo, sou grato.

A professora Doutora Edna Regina Amante por prontamente abrir as portas do Laboratório de Frutas e Hortaliças e aos queridos colegas que tive o prazer de conhecer e conviver: Fabiani Cristina de Oliveira Santana, Karoline Panato, Ana Carolina Moura de Sena Aquino, Milene Marquezi, Evellin Balbinot e Lucas Watanabe.

Aos professores e demais funcionários do Programa de Pós Graduação em Ciência dos Alimentos pela dedicação e todos ensinamentos repassados.

Aos amigos que a ilha me presenteou: Ana Luiza Brasil, Luiz Cesar Aguiar (LuCA), Gabriela Brasil, Tiago Rocha Zannis Andrade, Rui Florêncio, Jaqueline Kassick, Jean Paul, Jonas S. Albuquerque, Família Reis, Anna Fontoura, Joy Souza e Daniel e Eveline Fontoura, minha eterna gratidão.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa.





*“As nuvens mudam sempre de posição,  
mas são sempre nuvens no céu. Assim  
devemos ser todo dia, mutantes, porém  
leais com o que pensamos e sonhamos;  
lembre-se, tudo se desmancha no ar,  
menos os pensamentos”.* (Paulo Baleki)



## RESUMO

SILVEIRA JUNIOR, José Francisco dos Santos. **Elaboração e caracterização morfológica, propriedades mecânicas e de barreira de blendas de amido granular, modificado e poli (ácido láctico)**. 2016. 92p. Dissertação (Mestrado Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

Uma alternativa para a produção de embalagens biodegradáveis é a utilização de biopolímeros como o amido termoplástico (TPS). O TPS é um polímero de baixo custo, biodegradável e de fonte renovável, porém os materiais produzidos a partir dele possuem propriedades mecânicas e de barreira à água dependentes da umidade relativa do ambiente limitando sua aplicação. Uma alternativa consiste na elaboração de blendas poliméricas que modifiquem suas propriedades mecânicas e de barreira. Dentre os polímeros que vêm sendo utilizados para produzir blendas se destaca o poli (ácido láctico) o qual apresenta propriedades mecânicas similares ao poli (tereftalato de etileno) (PET) e é biodegradável. As blendas de TPS e PLA são imiscíveis e fazem necessário o uso de compatibilizantes que atuem minimizando a tensão interfacial e aumentando a adesão entre as diferentes fases. Desta forma, o uso de amido modificado por ácido láctico, na produção de TPS pode configurar uma alternativa viável na compatibilização de blendas de TPS e PLA. O objetivo deste estudo foi produzir blendas de TPS e PLA por extrusão termoplástica e caracteriza-las quanto à morfologia, cristalinidade e propriedades mecânicas e de barreira. Além de avaliar o efeito do ácido láctico presente no amido de mandioca modificado como compatibilizante. Laminados foram obtidos a partir de blendas produzidas com diferentes amidos (modificado e granular) utilizando como matriz TPS ou PLA na proporção de 70/30 (m/m), elaborados em seis formulações. Os resultados indicam que todos os laminados em que a matriz utilizada foi o PLA apresentaram pouca adesividade na interface e a presença de grânulos de amido intactos. No entanto, observa-se para essa matriz, que quando utilizado amido modificado uma estrutura mais compacta e melhor adesividade de interface entre matriz e domínios é formada, diferente daqueles produzidos com amido granular. Para matriz TPS, os laminados apresentaram estrutura mais homogênea e compacta sem a presença de grânulos de amido. Entretanto, ficou evidente a presença de domínios de PLA, verificando uma redução no tamanho dos mesmos quando utilizado amido modificado na formulação. No que se refere à cristalinidade, observou-se que os laminados de matriz PLA apresentam dois picos de difração em  $2\theta=14,3^\circ$  e  $2\theta=17^\circ$  estando associados a dois efeitos: à cristalinidade do PLA e à cristalinidade residual tipo B do amido. Nos laminados de matriz TPS não foram observados picos

de difração indicando um material predominantemente amorfo. Na avaliação das propriedades de barreira (solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água e isotermas de sorção) observou-se que os laminados de matriz TPS foram mais higroscópicos, mais solúveis e permeáveis à água que os laminados de matriz PLA. Por outro lado, nos laminados de matriz PLA, observou-se que a utilização de amido modificado diminuiu a higroscopicidade da blenda, comportamento associado à compatibilização promovida pela presença de ácido láctico. A análise das propriedades mecânicas indicou que os laminados produzidos com matriz TPS apresentaram menores valores de tensão na ruptura (T), foram mais rígidos (Y) e apresentaram maior deformação na ruptura (%) que os laminados de matriz PLA. O uso do amido modificado nos laminados de matriz PLA resultou em aumento significativo dos valores de T e de Y e uma redução da deformação na ruptura (%). Conclui-se que o uso do amido modificado promoveu modificações nas das propriedades mecânicas e de barreira das blendas associado à presença de ácido láctico que atuou como compatibilizante.

**Palavras-chave:** Extrusão. Propriedades mecânicas. Biodegradabilidade.

## ABSTRACT

An alternative for the production of biodegradable packaging is the use of biopolymers as the thermoplastic starch (TPS). The TPS is a low-cost polymer, biodegradable and renewable, but the materials produced from it have mechanical and barrier properties to water dependent environmental relative humidity limiting its application. An alternative is the development of polymer blends to modify its mechanical and barrier properties. Among the polymers have been used to produce blends stands out poly (lactic acid) having mechanical properties similar to poly (ethylene terephthalate) (PET) and biodegradable. Blends of PLA and TPS are immiscible and the use of compatibilizers acting minimizing the interfacial tension and improving adhesion between the different phases are necessary. Thus, the use of modified starch by lactic acid in the production of TPS can configure a viable alternative in compatibilizing blends of PLA and TPS. The aim of this study was to produce blends of TPS and PLA by thermoplastic extrusion and characterized them as the morphology, crystallinity and mechanical and barrier properties. In addition to evaluating the effect of lactic acid present in starch modified as compatibilizer. Sheets were made from blends produced with different starches (modified and granulate) using as TPS or PLA matrix at a ratio of 70/30 (w/w), prepared in six formulations. The results indicate that all sheets wherein the matrix used was PLA exhibited little adhesion at the interface and the presence of intact starch granules. However, it is noted to this matrix, modified starch used when a more compact structure and improved adhesion between matrix and interphase domains are formed different from those produced with granular starch. For TPS matrix sheets were more homogeneous and compact structure without the presence of starch granules. However, it was evident the presence of PLA domains, verifying a reduction in the size thereof when used modified starch in the formulation. As regards crystallinity it was observed that the sheets have two PLA matrix diffraction peaks at  $2\theta = 14,3^\circ$  and  $2\theta = 17$  being associated with two effects: the crystallinity of the PLA and the type B residual crystallinity of the starch. In sheets TPS matrix were observed diffraction peaks indicating a predominantly amorphous material. In evaluating the barrier properties (water solubility, permeability to water vapor and sorption isotherms) revealed that the TPS sheets were more hygroscopic matrix, the more soluble and permeable to water the sheets PLA matrix. Moreover, in PLA sheets matrix, it was observed that the use of modified starch decreased hygroscopicity of the blend, the compatibilizing behavior associated promoted by the presence of lactic acid. The analysis indicated that mechanical properties of the sheets produced with TPS matrix had lower tensile strength (T) were more rigid (Y) and a higher fracture strain (%) of the sheet PLA matrix. The use of modified

starch in the PLA matrix sheets resulted in a significant increase in the values of T and Y and a reduction of fracture strain (%). It follows that the use of modified starch produced changes in the mechanical and barrier properties of the blends associated with the presence of lactic acid served as a compatibilizer.

**Keywords:** Extrusion. Mechanical properties. Biodegradability.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química de amilose (a) e amilopectina (b). .....	32
Figura 2 - Esquema da desidratação de ácido cítrico e reação com o amido .....	42
Figura 3 - Esquema de extrusora dupla rosca.....	44
Figura 4 - Esquema do processo de extrusão para obtenção das blendas. ..	51
Figura 5 - Imagens dos laminados de matriz TPS e PLA obtidos por extrusão e posterior termoprensagem. ....	58
Figura 6 - Microscopias da fratura dos laminados produzidos por termoprensagem utilizando diferentes matrizes: TPS e PLA.....	59
Figura 7 - Difratoograma de raios-x dos laminados de matriz TPS e PLA obtidos por extrusão e posterior termoprensagem. ....	61
Figura 8 - Isotermas de sorção dos laminados de matriz TPS obtidos por extrusão e posterior termoprensagem. ....	68
Figura 9 - Isotermas de sorção de laminados de matriz PLA obtidos por extrusão e posterior termoprensagem. ....	68





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das formulações utilizadas para elaboração dos laminados .....	51
Tabela 2 - Umidade, acidez titulável e propriedades de pasta do amido granular e amido modificado comercial.....	55
Tabela 3 - Solubilidade em água dos laminados de matriz TPS e PLA obtidos por termoprensagem. ....	63
Tabela 4 - Permeabilidade ao vapor de água (PVA) de laminados de matriz TPS e PLA obtidos por extrusão e posterior termoprensagem.....	65
Tabela 5 - Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção de água em filmes de TPS e PLA. ....	70
Tabela 6 - Valores de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico para os laminados termoprensados de matriz TPS/PLA e PLA/TPS. ....	71



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABRE – Associação Brasileira de Embalagem  
ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais  
ASTM – American Society for Testing And Materials  
AOAC – Association of Official Analytical Chemists  
GAB – Modelo matemático de Guggenheim, Anderson e Boer  
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry  
L/D – Razão entre comprimento e diâmetro  
MDI – Metileno difenil diisocianato  
NaOH – Hidróxido de sódio  
PBAT – Poli(butileno adipato-*co*-tereftalato)  
PLA – Poli(ácido láctico)  
PVA – Permeabilidade ao vapor d' água  
RVA - Rapid Visco Analyser  
SEAB – Secretaria de agricultura e abastecimento do Paraná  
TPS – Thermoplastic starch  
UR – Umidade relativa  
URE – Umidade relativa de equilíbrio



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>27</b>
2.1 POLÍMEROS SINTÉTICOS E RECICLAGEM.....	27
2.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	29
2.3 AMIDO .....	31
2.3.1 AMIDO MODIFICADO .....	33
2.3.2 AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS) .....	35
2.4 POLI(ÁCIDO LÁTICO) – PLA .....	37
2.5 BLENDA POLIMÉRICAS PLA/TPS .....	38
2.6 AGENTES COMPATIBILIZANTES PARA BLENDA DE TPS/PLA.....	40
2.7 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS POR EXTRUSÃO .....	43
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>47</b>
3.1 OBJETIVO GERAL.....	47
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	47
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>49</b>
4.1 MATERIAL.....	49
4.2 MÉTODOS.....	49
4.2.1 Caracterização do amido .....	49
4.2.1.1 <i>Determinação da umidade e acidez titulável</i> .....	49
4.2.1.2 <i>Propriedades de pasta do amido</i> .....	49
4.2.2 Obtenção dos pellets e dos materiais termoprensados .....	50
4.2.3 Caracterização dos laminados.....	51
4.2.3.1 <i>Análise subjetiva</i> .....	52
4.2.3.2 <i>Análise da microestrutura</i> .....	52
4.2.3.4 <i>Difração de raios-X</i> .....	52
4.2.3.5 <i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA)</i> .....	52
4.2.3.6 <i>Isotermas de sorção de umidade</i> .....	53
4.2.3.7 <i>Solubilidade em água</i> .....	54
4.2.3.8 <i>Propriedades mecânicas</i> .....	54
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	54
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS.....	55
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS LAMINADOS.....	57
5.2.1 Análise subjetiva das blendas .....	57
5.2.2 Morfologia das Blandas .....	58

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS - X .....	61
5.4 PROPRIEDADES DE BARREIRA .....	62
5.4.1 Solubilidade em água .....	62
5.4.2 Permeabilidade ao vapor de água .....	64
5.4.3 Isotermas de sorção .....	67
5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	71
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>75</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O impacto ambiental ocasionado pelo descarte inadequado de materiais poliméricos e seu consequente acúmulo no meio ambiente configura um problema de ordem mundial. Neste sentido, pesquisas têm sido realizadas na procura de novos materiais que possam substituir parcialmente os poliolefinas. Os biopolímeros são materiais biodegradáveis provenientes de fontes renováveis, como os vegetais, presentes na natureza de forma ilimitada. Representam promissora alternativa para substituir os materiais convencionais oriundos de combustíveis fósseis cuja resistência à degradação dificulta a reinserção ao meio ambiente acarretando em elevada poluição (TAO; YAN; JIE, 2009; LUCKACHAN; PILLAI, 2011). O amido de mandioca, vem ganhando destaque na produção de biopolímeros devido a sua abundância, biodegradabilidade e vantagens competitivas de produção, tais como custo reduzido, sustentabilidade e viabilidade econômica (HUNEAULT, 2011; JIMÉNEZ et al., 2012; ZANELA et al., 2015).

A mandioca destaca-se como promissora fonte de amido, por possuir notória importância no agronegócio, ser de fácil cultivo e apresentar elevado teor de amido nas raízes. Com expressiva relevância social, pode ser produzida tanto em pequenas como em grandes propriedades, representando importante fonte de renda para países produtores em desenvolvimento econômico (SEAB, 2012). O amido de mandioca também é reconhecido e apreciado tecnologicamente por sua claridade, baixa temperatura de gelatinização e boa estabilidade do gel (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

A estrutura granular de um amido nativo é destruída quando empregado plastificante sob condições de temperaturas elevadas e ação de cisalhamento, desta forma ocorre a alteração na matriz do amido, resultando em um material com predomínio amorfo denominado amido termoplástico (TPS). Este funde e flui de maneira similar aos polímeros sintéticos, sendo possível submeter a técnicas de processamento comuns para obtenção de embalagens plásticas, tais como extrusão, moldagem por injeção e sopro (LEONEL; FREITAS; MISCHAN, 2009; TEIXEIRA et al., 2012; FAYOSE; OGUNLOWO; HUAN, 2015; FALLAHI; MUTHUKUMARAPPAN; ROSENTRATER, 2016). No entanto, a utilização do TPS puro em embalagens se torna inviável devido a sua fragilidade e sensibilidade a umidade. De forma a minimizar tais limitações e melhorar o desempenho do amido termoplástico, a obtenção de blendas com polímeros de superior desempenho como o poli(ácido láctico) (PLA) indica uma alternativa válida, por tratar-se de um poliéster alifático-aromático com propriedades mecânicas e de barreira similares ao poli(tereftalato de etileno) (PET), sem comprometer a biodegradabilidade do

material elaborado (AVÉROUS; FRINGANT; MORO, 2001; REN et al., 2009; CLASEN; MÜLLER; PIRES, 2015).

As blendas de TPS (hidrofílico) e PLA (hidrofóbico) são imiscíveis, devido a diferença de polaridade dos polímeros, o que acarreta na formação de duas fases, interferindo nas propriedades mecânicas e de barreira da blenda. Como alternativa, é possível adicionar substâncias capazes de atuar reduzindo a tensão interfacial e aumentando a adesão entre as diferentes fases. Desta maneira são utilizados os compatibilizantes, os quais permitem que um material homogêneo seja obtido e que a transmissão da tensão aplicada a ele possa ocorrer de forma efetiva entre os componentes das blendas (MIRANDA; CARVALHO, 2011; TEIXEIRA et al., 2012; CHABRAT, et al., 2012; GARCIA et al., 2014).

Ácidos orgânicos, como o ácido láctico, propiciam a modificação da natureza hidrofílica do amido, uma vez que promovem reações de esterificação com um de seus grupos hidroxílicos, introduzindo novos grupamentos éster nas cadeias, os quais fornecem ainda potenciais pontos para a realização de ligações cruzadas (transesterificação). Este fato é associado às vantagens evidentes de segurança e compatibilidade com os alimentos quando o objetivo da produção de tais materiais é a embalagem alimentar (DA RÓZ et al., 2011).

Este estudo tem como proposta produzir e caracterizar blendas de amido termoplástico e ácido polilático (PLA) utilizando glicerol como plastificante além de avaliar a utilização e o desempenho do ácido láctico presente no amido de mandioca modificado como compatibilizante.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLÍMEROS SINTÉTICOS E RECICLAGEM

A crescente produção de embalagens a partir de polímeros de origem petrolífera configura um problema ambiental, em razão dos resíduos sólidos gerados pelo descarte inadequado e do acúmulo no meio ambiente. Visto que cerca de um terço do lixo doméstico é composto por embalagens e destes em média 80 % são descartadas depois de usadas apenas uma vez (MMA; IDEC, 2005).

Os materiais poliméricos derivados do petróleo são responsáveis por cerca de um quinto do volume total do lixo urbano no mundo, devido a seu alto consumo na produção de embalagens e seu longo tempo de decomposição no meio ambiente (COLTRO; DUARTE, 2013).

Os polímeros são macromoléculas de elevada massa molar, sintéticos ou derivados de compostos orgânicos naturais, os quais são constituídos por unidades fundamentais denominadas monômeros, unidos por ligações covalentes, que se repetem ao longo da cadeia (IUPAC, 2008). São caracterizados quanto ao tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares, podendo ser moldados de diversas formas e repetidamente, fazendo uso de calor e pressão (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Largamente aplicados nas mais distintas áreas em produtos industrializados, os polímeros convencionais provenientes do petróleo compreendem embalagens e invólucros para mercadorias e bens de consumo, assumindo uma expressiva e crescente produção. A produção mundial de plásticos no ano de 2012 foi de 288 milhões de toneladas dos quais 41 % foram utilizados na indústria de embalagens de modo geral, e 47 % destinado à embalagem de alimentos, chegando a 60 % em países desenvolvidos (DAVIS; SONG, 2006; PLASTICS EUROPE, 2014).

A produção de embalagens no Brasil apresentou um crescimento de 1,41 % no ano de 2013, conferindo rendimento de R\$ 51,8 bilhões para o setor, superando o ano anterior em 11 % o qual apresentou receita líquida de R\$ 46,7 bilhões (ABRE, 2014). A notória popularização dos polímeros sintéticos é reflexo do desenvolvimento em ciência e tecnologia dos materiais com conseqüente aumento na produção de polímeros sintéticos, que para atender às necessidades de mercado, priorizam a redução de custos, peso e volume, a otimização da resistência e a pluralidade de formas, cores e tamanhos (LEJA; LEWANDOWICZ, 2010).

O Brasil apresentou uma expressiva produção de 63 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos no ano de 2012, perfazendo uma média de 383 kg de lixo por ano/habitante, sendo este volume 1,3 % superior ao ano anterior. Além disso, cerca de 42 % dos municípios

brasileiros tem destinado seus resíduos de maneira inadequada em lixões e aterros controlados, o que corresponde a cerca de 24 milhões de toneladas/ano (ABRELPE, 2012).

O gerenciamento inadequado destes materiais, bem como o descarte aleatório e o desperdício, dificultam o processo de decomposição, sendo necessário o uso de alternativas de menor impacto ambiental para resolver tais questões (KUCIEL; LIBER-KNEC, 2009). Nesse contexto, o destino final de embalagens e outros produtos fabricados a partir de polímeros sintéticos, tem despertado notória atenção de setores governamentais e empresariais, na procura de processos e materiais que minimizem tais problemas. Assim, as alternativas que têm sido aplicadas são: a utilização dos resíduos para a produção de energia por combustão, a reciclagem e a substituição dos polímeros de origem petroquímica por materiais biodegradáveis (SANTOS, 2013).

Diversos países têm produzido energia por combustão a partir da queima de resíduos sólidos, mas esta prática não representa uma solução limpa para o problema, uma vez que resulta em elevada emissão de gás carbônico e contínua produção de outros resíduos que são descartados em aterros sanitários (DI MARIA; SORDI; MICALE, 2013).

A reciclagem dos polímeros sintéticos pode ser realizada por processos químicos ou biológicos, ambos de maneira limitada. Além de ser limitada, a reciclagem química tem um elevado consumo de energia térmica, e sofre restrições devido a frequente contaminação dos materiais com matéria orgânica, areia ou óleo, além da mistura de polímeros que não são quimicamente compatíveis. Já a reciclagem biológica por sua vez, tem se mostrado como uma alternativa aos métodos químicos convencionais, estimulando pesquisadores a sintetizar novos polímeros os quais possam retornar ao ciclo biológico após o uso (DE PAOLI, 2008).

Nos últimos anos, pesquisadores vêm concentrando esforços para reduzir a dependência de combustíveis e de produtos à base de petróleo, devido ao aumento da consciência ambiental e o reconhecimento da necessidade de reduzir a quantidade de materiais poliméricos descartados. Esta perspectiva tem estimulando estudos que possibilitem desenvolver materiais biodegradáveis utilizando polímeros agroindustriais obtidos a partir de fontes renováveis abundantes, que apresentem facilidade para descarte, não nocivos ao meio ambiente e que possam ser utilizados na indústria de embalagens (GÁSPÁR et al., 2005; CINELLI et al., 2006; DAVIS; SONG, 2006).

## 2.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A elevada produção de embalagens sintéticas para aplicação nas mais distintas áreas da indústria tem causado crescente acúmulo de resíduos sólidos e dificuldades na reciclagem. Tal realidade tem despertado o interesse de pesquisadores nacionais e internacionais no sentido de desenvolver materiais biodegradáveis com características que permitam a sua utilização em embalagens (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Segundo a *American Standard for Testing and Methods* (ASTM-D-833), polímeros biodegradáveis são materiais sintéticos ou naturais cuja degradação resulta da ação de micro-organismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural gerando CO<sub>2</sub>, metano, componentes celulares e outros produtos.

A biodegradação compreende um processo natural e complexo no qual compostos orgânicos são modificados de forma irreversível por processos bioquímicos resultando em compostos mineralizados simples. Este processo tem início com a ação de micro-organismos de ocorrência natural que atuam sob condições específicas tendo em vista fatores como temperatura, umidade, luz, oxigênio, nutrientes orgânicos e minerais. Neste processo são gerados compostos de menor complexidade como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e biomassa (sob condições aeróbias) e de hidrocarbonetos, metano e biomassa (sob condições anaeróbias) dentre outros que são incorporados ao meio ambiente (DOI et al., 1994; LIMA, 2004; ROSA et al., 2004; BARDI; ROSA, 2007; DE PAOLI, 2008). Portanto, a utilização de polímeros biodegradáveis oriundos de fontes renováveis torna-se uma alternativa viável à proteção ambiental, pois permite a deterioração do material por processo de compostagem o qual degrada os resíduos, sendo considerada a rota mais segura para tratamento de embalagens biodegradáveis (DAVIS; SONG, 2006).

A biodegradabilidade não depende somente da origem do polímero, mas também da sua estrutura química e das condições ambientais (VROMAN; TIGHZERT, 2009).

Alguns fatores favorecem à biodegradação do polímero, tais como: ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia, estereoconfiguração favorável, balanço entre hidrofobicidade e hidrofiliabilidade e, certa flexibilidade conformacional (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Atualmente, existem vários tipos de polímeros biodegradáveis comercialmente disponíveis, sejam de origem agrícola, sintetizados por processos fermentativos ou por síntese química tradicional. Várias classificações para polímeros biodegradáveis têm sido sugeridas, entre elas a classificação proposta de Avérous e Boquillon (2004), em que os

polímeros biodegradáveis são divididos em duas grandes famílias: os agropolímeros e os poliésteres biodegradáveis.

Os agropolímeros biodegradáveis estão presentes na natureza e são obtidos do fracionamento da biomassa, sendo representados, principalmente, pelos polissacarídeos (amido, celulose, quitosana, gomas, etc), proteínas de origem animal e vegetal (zeína, colágeno, glúten, proteínas do soro, caseína, etc.) e lipídeos (ceras). Já os poliésteres biodegradáveis dividem-se em três grupos, de acordo com o processo de obtenção: produzidos por micro-organismos (fermentação), por via biotecnológica, e aqueles derivados da indústria petroquímica (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004).

O primeiro grupo inclui os poliésteres produzidos por via fermentativa, sem que seja necessário outro processo de transformação. Neste grupo estão incluídos os poli(hidroxi-alcanoatos) (PHA), como o homopolímero poli( $\beta$ -hidroxibutirato) (PHB) e diferentes copoliésteres, tais como poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) ou polihidroxibutirato-co-hidroxihexanoato (PHBHx), polihidroxibutirato-co-hidroxioctonoato (PHBO), e polihidroxibutirato-co-hidroxioctadecanoato (PHBOd) (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004).

Dentre os poliésteres produzidos via biotecnológica, se destaca o poli(ácido láctico) (PLA) cuja produção envolve a fermentação láctica para produção da unidade de repetição e posterior processo de polimerização (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004).

Finalmente, o último grupo, composto pelos poliésteres derivados de petróleo que dada sua origem não são provenientes de fontes renováveis mas apresentam biodegradabilidade. A este grupo, pertencem as famílias de poli(caprolactonas) (PCL), poli(ésteres-amidas) (PEA), co-poliésteres alifáticos e os co-poliésteres aromáticos (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004).

Na perspectiva de substituir parcialmente os materiais sintéticos convencionais, promissores estudos estão sendo realizados com objetivo de encontrar materiais com satisfatória durabilidade e degradabilidade após o descarte. Desta forma, os agropolímeros podem ser utilizados para produzir embalagens biodegradáveis. Embora apresentem propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água, limitadas em relação às apresentadas pelos polímeros sintéticos convencionais, tais materiais mostram-se interessantes devido à possibilidade em controlar a migração de oxigênio, dióxido de carbono, etileno e outros gases. Tal característica possibilita estabelecer um equilíbrio das concentrações dos gases na atmosfera interna, reduz a taxa de respiração dos vegetais, estendendo a vida útil destes produtos (BERTAN, 2003; CHARLES; GUILLAUMEA; GONTARDA, 2008; MORAES, 2009).

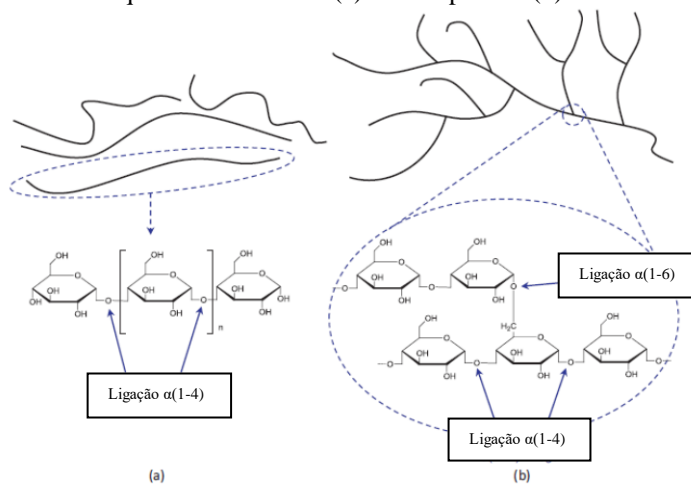
Os biopolímeros não são destinados a substituir totalmente embalagens de filmes sintéticos, mas apresentam-se eficientes, atuando como barreira física, reduzindo a perda de umidade, aroma, limitando a absorção de oxigênio e migração de lipídeos dentre outros componentes alimentares, além de melhorar as propriedades de manipulação mecânica, características de proteção que embalagens tradicionais podem não apresentar. Tais fatores revelam os polímeros biodegradáveis como alternativa para os materiais de embalagem comercial (KESTER; FENNEMA, 1986; NELSON; FENNEMA, 1991). Dentre os agropolímeros, o amido pode ser uma alternativa para utilização em materiais de embalagens por ter baixo custo, ser abundante e apresentar biodegradabilidade (MALI; GROSSMANN, 2003).

## 2.3 AMIDO

Classificado como polissacarídeo de reserva, o amido é encontrado na forma de grânulos os quais possuem formato redondo e oval, com diâmetro variando entre 5 e 30  $\mu\text{m}$ , principalmente em grãos, cereais, raízes e tubérculos, sendo obtido de forma viável em cultivares como milho, batata, arroz, trigo e a mandioca (CIACCO; CRUZ, 1982, MARCON; AVANCINI; AMANTE, 2007).

O amido é formado primariamente pelos polissacarídeos, amilose e amilopectina, constituídos respectivamente por cadeias lineares e ramificadas de moléculas de glicose.. A amilose é uma macromolécula formada por longas cadeias lineares, com massa molar da ordem de  $10^5$  a  $10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ , constituídas por unidades sequenciadas de D-glucopirranose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha(1-4)$ . Algumas moléculas de amilose possuem ramificações  $\alpha(1-6)$ , no entanto, essas ramificações correspondem apenas 0,3 a 0,5 % do total das ligações. A amilopectina por sua vez é o componente ramificado do amido, com massa molar na ordem de  $10^6$  a  $10^9 \text{ g.mol}^{-1}$  é classificada dentre as maiores macromoléculas da natureza. Formada por unidades sequenciadas de  $\alpha$  - D-glicopirranose unidos em  $\alpha$  (1-4), possui pontos de ramificação que correspondem a 4 a 5 % do total de ligações e ocorrem através de ligações  $\alpha$  (1-6), na qual o carbono aldeídico 1 da glucose inicial é ligado ao carbono 6 da unidade de glucose, resultando na ligação ramificada. As ramificações da molécula de amilopectina são em forma de cluster e formam estruturas em dupla hélice. (CEREDA, 2002; MARCON; AVANCINI; AMANTE, 2007), conforme ilustrado na Figura 1. O teor de amilose pode oscilar entre 16 e 20 % e o teor de amilopectina pode variar entre 84 e 80 % proporções estas que podem variar de acordo com a espécie vegetal (CEREDA, 2002).

Figura 1 - Estrutura química de amilose (a) e amilopectina (b).



Fonte: Xie et al. (2013)

O amido possui seus grânulos, parcialmente cristalinos que apresentam padrões específicos de difração de raios-X que se classificam em: cristalinidade tipo A, B, C. As estruturas cristalinas dos grânulos de amido diferem entre si principalmente na densidade das estruturas em dupla hélice, grau de hidratação e tamanho da cadeia de amilopectina. A cristalinidade do tipo A ocorre na maioria dos cereais como aveia, milho e trigo e a cristalinidade do tipo B é comumente encontrada em tubérculos como batata e em raízes tuberosas como a mandioca. A cristalinidade do tipo C, presente em leguminosas, é polimórfica e considera-se uma mistura das formas A e B (SOUZA; ANDRADE, 2000; RAQUÉZ et al., 2008b; ZULLO; IANNACE, 2009).

A mandioca possui expressiva relevância no agronegócio e representa uma rentável fonte de amido, possuindo algumas vantagens em relação a outros cultivos, tais como: fácil propagação, alta produtividade, elevado teor de amido nas raízes, alta resistência à estiagens e pouca necessidade de insumos, além de possuir grande importância social, por ser cultivada tanto em pequenas como em grandes propriedades rurais, em países do continente africano e em países de clima tropical como o Brasil, que detém o segundo lugar na produção mundial de mandioca (SEAB, 2012).

O amido de mandioca é reconhecido e apreciado tecnologicamente por sua claridade, baixa temperatura de gelatinização e boa estabilidade do gel (MALI et al., 2006).

Por tratar-se de um polímero biodegradável, o amido é utilizado com grande interesse no desenvolvimento de blendas por ser de fonte renovável, abundante e de baixo custo quando comparados com polímeros biodegradáveis comerciais. No entanto, os filmes produzidos apenas com amido são higroscópicos e apresentam propriedades mecânicas dependentes da umidade relativa do ambiente (VILPOUX; AVEROUS, 2003; AVÉROUS; BOQUILLON, 2004; GÁSPÁR et al., 2005; RAQUÉZ et al., 2008a; MA et al., 2009).

Diversos bioplásticos produzidos e comercializados na atualidade são derivados de amido, podendo ser constituídos de apenas amido como o caso de espumas de preenchimento ou amido complexado com outros poliésteres biodegradáveis como o Mater-BI®, produzido pela Novamont (Itália) que tem a degradabilidade e compostabilidade como características principais. Outra alternativa de utilização do amido na obtenção de bioplásticos é a sua fermentação para obtenção de ácido láctico, que depois é polimerizado a ácido polilático (PLA) (BASTIOLI, 2001).

Para amidos provenientes da mesma espécie vegetal o conteúdo de amilose e amilopectina é alterado de acordo com o grau de maturação das plantas, influenciando tais proporções na viscosidade e no poder de geleificação do amido (HOSENEY, 1994).

O amido de mandioca é um produto amplamente utilizado na indústria alimentícia e possui vasta aplicação em demais setores industriais, como na produção de biomateriais.

### 2.3.1 AMIDO MODIFICADO

A vida agitada dos centros urbanos e os hábitos de consumo da população é que impulsionam a crescente produção de amidos modificados. Acompanhando o desenvolvimento dos países, as indústrias se expandem decorrendo no aumento da produção e da procura por alimentos industrializados como pratos prontos, semi-prontos e congelados que utilizam amido modificado nas formulações (DA SILVA et al., 2000; CARDOSO, 2003; GOUVEIA, 2006).

Portanto, devido à limitações tecnológicas, apenas uma pequena parte do amido granular é utilizado na indústria, sendo em grande parte modificado (química, física, enzimaticamente). Com o objetivo de melhorar e aperfeiçoar as propriedades físicas como: temperatura de gelatinização, estabilidade ao aquecimento/resfriamento, formação de géis com consistências desejáveis, a modificação do amido é realizada sendo possível

obter matérias primas com maior estabilidade às condições de armazenamento (FRANCO et al., 2001; SILVA et al, 2006).

Aplicados em processos e produtos onde o amido nativo não apresenta adequada eficiência, o amido modificado pode apresentar maior flexibilidade funcional, podendo ser utilizado como agente ligante. Pode alterar umidade ou textura quando incorporado a alimentos. Além de apresentar vantagem econômica devido sua abundância e menor custo, quando comparado a outros espessantes como goma carragena e xantana (PEDROSO, DEMIATE, 2008).

A modificação do amido, pode servir para evidenciar e potencializar as características positivas do amido nativo, assim como melhorar as características indesejáveis, sendo possível ainda agregar novos atributos. Excessiva viscosidade, com baixo teor de sólidos, elevada susceptibilidade a retrogradação, com formação de gel opaco e falta de estabilidade de congelamento e descongelamento são limitações recorrentes do amido na sua forma nativa (SILVA et al, 2006).

O amido é constituído por unidades de glicose, unidas por ligações  $\alpha$  - (1-4) e  $\alpha$  - (1-6) sendo possível obter diversas derivações. A modificação do amido, pode ser não degradativa, usando tratamento físico, incorporação de produtos químicos e tratamentos químicos. Ou degradativos, com modificações que incluem a dextrinização, oxidação hidrolítica e hidrólise a compostos menores (BALAGOPALAN, 2002).

Existem vários tipos de modificações a que o amido pode ser submetido. Sendo citadas algumas características que estas modificações podem promover. Pré-gelatinização que confere melhor condição para dispersão do amido em água fria. Hidrólise parcial ácida ou enzimática promove reduções moleculares, de viscosidade, retrogradação e ressecamento. Oxidação ou branqueamento que atribui características similares a hidrólise ácida. Dextrinação que resulta em alta solubilidade e baixa viscosidade. Eterificação e Esterificação que conferem ao amido baixa temperatura de gelatinização, melhoram a claridade de pasta. Interligamento (“cross-linking”) resulta em alta estabilidade do grânulo de amido à intumescimento, altas temperaturas e a ácido (MENDES, 2011).

A modificação química do amido está diretamente relacionada com reações dos grupos hidroxílicos de sua cadeia. Em geral, a esterificação de polissacarídeos com ácidos orgânicos permite a modificação de sua natureza hidrofílica e de suas propriedades mecânicas e térmicas. Aditivos multifuncionais, como os ácidos policarboxílicos, também permitem a reação com um ou mais grupos hidroxílicos, via transesterificação, formando ligações cruzadas entre as cadeias de amido (CONTRERAS; PERILLA; ENCISO, 2008).

Desta forma, o uso do amido modificado por ácido láctico, pode ser utilizado como compatibilizante para blendas de amido termoplástico e



poliésteres. Ácidos carboxílicos, como os ácidos orgânicos, têm sido utilizado como aditivos em blends biodegradáveis a base de amido termoplástico e representam uma alternativa atóxica, podendo ser utilizado com segurança em embalagens alimentares (DA RÓZ et al., 2011)

### 2.3.2 AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)

O amido no estado nativo se apresenta na forma de grânulos e não exibe característica termoplástica, mas quando processado na presença de plastificante (água, glicerol, sorbitol, etc.), altas temperaturas (90-180°C) e cisalhamento, ocorre o rompimento dos grânulos de amido, dando origem a um material denominado amido termoplástico (TPS) (VILPOUX; AVÉROUS, 2003; LIU et al., 2009).

Os plastificantes são adicionados aos polímeros com o intuito de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade, pois esses alteram a viscosidade do sistema, aumentam o volume livre e a mobilidade molecular do polímero, facilitando os processos de escoamento no estado fundido. Ocorre também a interferência nas temperaturas de fusão e transição vítrea, de maneira a reduzi-las, além de modificar propriedades mecânicas (aumento da elongação e diminuição da resistência a tração e módulo elástico) e físicas (MILES; BRISTON, 1975; CANEVAROLO JR, 2004). Na produção de TPS os plastificantes mais utilizados são os poliois como sorbitol e glicerol (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993).

Os plastificantes alteram as propriedades de barreira e têm papel importante nas propriedades mecânicas, pois diminuem a temperatura de transição vítrea (CANEVAROLO JR, 2004).

Dada a natureza hidrofílica do TPS, a água adicionada no processo ou proveniente do ambiente promove a quebra das ligações de hidrogênio e conseqüente rompimento da estrutura granular do amido além de agir como plastificante (CANEVAROLO JR, 2004).

O TPS forma uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa, fundida e fluida que possibilita o uso em equipamentos de injeção e/ou extrusão por calandragem ou soproutilizados no processamento de polímeros (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004; LIU et al., 2009).

Yu, Gao e Lin (1996) produziram amido termoplástico com glicol, glicerol e hexilenoglicol e observaram que esses plastificantes diminuíram a interação das moléculas, destruindo a estrutura cristalina do amido durante a extrusão, o que levou a diminuição da cristalinidade e das temperaturas de transição vítrea e amolecimento.

Mas os filmes produzidos apenas com TPS são higroscópicos e não apresentam boas propriedades mecânicas, sendo possível misturá-lo a outro polímero para viabilizar a utilização em embalagens (SASAKI; YASUI; MATSUKI, 2000).

Dependendo das condições de processamento térmico e mecânico a qual os grânulos de amido forem submetidos durante o processo de transformação em TPS, resultará em materiais diferentes com composições complexas distintas, como grânulos de amido parcialmente fundidos, deformados ou completamente rompidos, ou ainda intactos, apresentando alguma cristalinidade residual (LIU et al., 2009; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Após o processamento do TPS observa-se dois tipos de cristalinidade: (i) cristalinidade residual, que ocorre devido à fusão incompleta do amido durante o processo e (ii) cristalinidade induzida pelo processo. A cristalinidade residual pode ser tipo A, B ou C em função da cristalinidade dos grânulos do amido que deram origem ao TPS. A cristalinidade induzida pelo processamento pode ser do tipo  $V_H$ ,  $V_A$  ou  $E_H$  que se distinguem pelo grau de hidratação da amilose e sua associação com lipídeos. O grau de cristalinidade no TPS está relacionado com as condições de processo como temperatura ou tensão de cisalhamento, da composição do amido e do plastificante e tem implicações importantes nas propriedades micro e macroscópicas do TPS (MA; YU, 2004; VAN SOEST et al., 1996).

A aplicação comercial do amido para produção de embalagens ainda enfrenta restrições, por se tratar de uma matéria prima frágil e susceptível a umidade (MIRANDA; CARVALHO, 2011). Para viabilizar o uso do TPS de forma a substituir os polímeros convencionais, algumas limitações devem ser superadas, visando ampliar as aplicações e conferir características específicas como, rigidez, flexibilidade e força (BELIBI et al., 2013).

Conhecer as propriedades de barreira a gases e vapores de uma embalagem, bem como conhecer a resistência a permeação de lipídeos e a passagem de luz são fatores determinantes para aplicação em produtos alimentícios, sendo tais características definidas como propriedades de barreira. Para alimentos sensíveis à umidade, é fundamental conhecer a capacidade de absorção e permeabilidade da embalagem, bem como conhecer as taxas de migração de oxigênio (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Em virtude dos materiais a base amido termoplástico (TPS) possuírem caráter hidrofílico, suas aplicações para embalagens tornam-se reduzidas, sendo possível minimizar tais problemas produzindo blendas de TPS com polímeros hidrofóbicos, resultando em materiais com menor caráter hidrofílico (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004; MALI et al., 2005).

Para melhorar as propriedades mecânicas como resistência a tração e alongação, bem como diminuir a sensibilidade à água do TPS, tem sido proposto a elaboração de blendas com poliésteres biodegradáveis. Embora os biopoliésteres comerciais sejam mais caros, comparado aos polímeros

provenientes do petróleo, a produção de blendas de TPS com polímeros biodegradáveis de alto custo, como o PLA, representa uma alternativa de redução de custo final de produção de biomateriais (DUBOIS; NARAYAN, 2003; BOGOEVA-GACEVA et al., 2007).

## 2.4 POLI(ÁCIDO LÁTICO) – PLA

O PLA é um poliéster termoplástico alifático linear, hidrofóbico, oriundo de fontes renováveis e biodegradável, o qual tem recebido notória atenção na pesquisa de polímeros por possuir semelhança com as propriedades dos polímeros derivados do petróleo no que se refere a transparência, capacidade de processamento e propriedades mecânicas (LIM; AURAS; RUBINO, 2008). Produzido a partir da polimerização das moléculas de ácido láctico, o PLA é obtido mediante síntese do monômero pela fermentação de açúcar primário por bactérias lácticas ou por síntese química e posterior polimerização (GUPTA; REVAGADE; HILBORN, 2007).

A produção de PLA por via fermentativa apresenta vantagens, pois utiliza recursos de fontes renováveis no lugar de produtos petroquímicos, além de resultar em produtos com alta especificidade e custos de produção menores quando comparada à síntese química devido à utilização de menores temperaturas de processo e menor consumo energético (JOHN; NAMPOOTHIRI; PANDEY, 2006).

O PLA apresenta uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) que varia de 50 a 80 °C e uma temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) entre 130 a 180 °C, e geralmente são encontrados comercialmente na forma de copolímeros e podem existir em três diferentes apresentações estereoquímicas: poli (L-ácido láctico)(PLLA), poli(ácido láctico-D)(PDLA) e o poli(D-L ácido láctico)(PDLLA) (TSUJI; IKADA; 1996; DORGAN et al., 2005; GARLOTTA, 2001). O L-ácido láctico desvia o plano de luz polarizada em sentido horário e o D-ácido láctico rota em sentido anti-horário (GUPTA; REVAGADE; HILBORN, 2007). As proporções dos enantiômeros D e L são responsáveis pela definição das propriedades do PLA, como temperatura de fusão e grau de cristalinidade e propriedades mecânicas (GARLOTTA, 2001).

O ácido láctico possui um carbono assimétrico e a estrutura poli (ácido láctico D, L) é amorfa, enquanto os poli(ácido láctico L) e poli(ácido láctico D) são semicristalinos. Deste modo, mudando as posições L e D é possível obter polímeros com diferentes propriedades, podendo ainda variar a cristalinidade de 0 a 40 %, alterando o tempo de degradação do polímero em função de tal percentual, mesmo após a exposição a diferentes meios (GARLOTTA, 2001; GUPTA; REVAGADE; HILBORN, 2007; LIM; AURAS; RUBINO, 2008).

A cristalinidade do polímero de PLA está diretamente relacionada ao conteúdo de D ou L láctideos, sendo que na ocorrência de materiais com predomínio de D-láctideos o polímero apresenta característica amorfa, enquanto polímeros com níveis elevados de L-láctideos tendem a ser cristalinos (VINK et al., 2003). As temperaturas de fusão e de transição vítrea e a cristalinidade tendem a diminuir com a redução do conteúdo de L-isômeros (URAYAMA; MOON; KIMURA, 2003).

A utilização do PLA apresenta um crescimento significativo em diferentes setores industriais, tal fato é explicado devido ao aumento de pesquisas científicas que concentram esforços para explorar novas aplicações para o polímero, que apresenta bons resultados na elaboração de embalagens descartáveis (GARLOTTA, 2001).

Embora com propriedades mecânicas comparadas ao poliestireno, materiais produzidos apenas com PLA apresentam alguns pontos negativos, tais como: característica rígida e quebradiça, com baixa deformação na ruptura e preço demasiadamente elevado, sendo necessário incorporar plastificantes e/ou misturar a outros polímeros biodegradáveis para produzir películas mais flexíveis (COLTELLI et al. 2008).

## **2.5 BLENDA POLIMÉRICAS PLA/TPS**

As misturas físicas de diferentes polímeros são denominadas blendas, que são preparadas com o intuito de obter novos materiais com propriedades intermediárias aquelas dos polímeros misturados, gerando compostos com características próprias não encontradas num único polímero. Deste modo, ainda é possível diminuir os custos e produzir materiais poliméricos com características específicas (DUBOIS; NARAYAN, 2003; AKCELRUD, 2007).

Quando dois polímeros são misturados formando uma blenda, pode ocorrer a formação de duas fases: uma fase contínua, formada pelo componente presente em maior quantidade e uma segunda fase dispersa, a qual é formada pelo componente em menor quantidade formando domínios (MATZINOS et al., 2002).

A mistura de polímeros resulta em diferentes níveis de interação, sendo possível classificar tal mistura como miscível, onde os componentes se misturam formando uma única fase e apresentam apenas uma temperatura de transição vítrea. E por sua vez a mistura pode ser imiscível, onde cada fase se comporta de maneira independente da outra, e os componentes apresentam temperaturas de transição vítrea inalterada em relação aos componentes puros (CANEVAROLO JR, 2006).

A produção de blendas é estudada com o intuito de modificar as propriedades macroscópicas dos materiais produzidos em relação aos materiais originais podendo utilizar-se diferentes plastificantes e polímeros

em função das aplicações desejadas. Apesar da produção do PLA em escala comercial, o preço continua sendo um fator limitante comparado com outras resinas usualmente empregadas na indústria de embalagem (RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010).

Blendas de PLA com amido constituem uma alternativa interessante, pois além das vantagens econômicas e excelente biodegradabilidade que o amido proporciona, possui estabilidade térmica adequada para ser fundido com plásticos sintéticos e isso possibilita a produção de novos polímeros biodegradáveis (KOZLOWSKI et al., 2007; WANG; YU; MA, 2007; LIM; AURAS; RUBINO, 2008).

Entretanto, as blendas de PLA/TPS constituem uma blenda imiscível dada a natureza hidrofílica do amido e hidrofóbica do PLA.

Blendas de PLA/TPS utilizando como matriz (fase contínua) o PLA foram estudadas por Kim et al. (1998) e relatam a formação de blenda imiscível. Os autores avaliaram as blendas produzidas através calorimetria diferencial de varredura e de microscopia eletrônica de varredura e observaram a presença de duas temperaturas de transição vítrea e a presença de domínios caracterizando a formação de uma blenda imiscível. A resistência à tração e o alongamento na ruptura diminuíram com o aumento da quantidade de amido na blenda.

A concentração de TPS em blendas com PLA é uma variável fundamental para avaliar as propriedades micro e macroscópicas das blendas. Com o aumento da concentração do amido, a resistência à tração e a elongação na ruptura diminuem, levando em consideração também que a blenda pode ter suas características alteradas com o passar do tempo, em razão de alta umidade relativa de locais de armazenamento (NAMPOOTHIRI; NAIR; JOHN, 2010; KÓVACS; TÁBI, 2011).

Martin e Avérous (2001) avaliaram a morfologia e as propriedades térmicas e mecânicas de blendas de PLA/TPS produzidas com diferentes concentrações de amido e o efeito da plastificação do PLA. Os autores observaram que a incorporação de plastificantes ao PLA reduziu a sua fragilidade e rigidez e promoveu a redução das temperaturas de transição vítrea. Por outro lado, na medida em que diminuiu a concentração de PLA na blenda diminuiu a tensão de ruptura e fragilidade dos materiais.

Müller, Pires e Yamashita (2012) estudaram blendas de TPS/PLA usando como matriz TPS e diferentes concentrações de PLA (entre 10 e 30 % m/m) e avaliaram a morfologia e as propriedades mecânicas, térmica e de barreira ao vapor de água. Os autores relatam que o teor de glicerol utilizado como plastificante na produção do TPS afetou significativamente a morfologia das blendas onde observaram uma redução significativa dos domínios de PLA nas blendas preparadas com TPS mais plastificado. As blendas contendo PLA apresentaram um aumento da tensão de ruptura e da rigidez das blendas quando comparadas às amostras contendo somente TPS.

Yokesahachart e Yoksan (2011) estudaram o efeito da adição de glicerol e de moléculas anfifílicas (tween 60, ácido linoleico ou zeína) no processo de obtenção de amido termoplástico de mandioca sobre a processabilidade e características de blendas de TPS/PLA. Os autores relatam que a adição das moléculas anfifílicas melhorou a flexibilidade do PLA e a processabilidade das blendas.

## **2.6 AGENTES COMPATIBILIZANTES PARA BLENDA DE TPS/PLA**

O TPS, devido a seu caráter hidrofílico, tem pouca ou nenhuma compatibilidade com a maioria dos polímeros sintéticos disponíveis, devido à alta tensão interfacial entre um polímero polar e um apolar (WANG; YU; MA, 2007). Nesse sentido vários autores que estudaram blendas poliméricas de amido e poliésteres relatam ter ocorrido a compatibilização entre as macromoléculas dos polímeros quando incorporaram ácidos orgânicos às misturas, resultando na redução da permeabilidade ao vapor de água (NING et al., 2007; SHI et al., 2007; SHIRAI et al., 2013; GARCIA et al., 2014; OLIVATO et al., 2012; PORNSUKSOMBOON et al., 2016).

O papel do compatibilizante é controlar as propriedades de sistemas multifásicos. Para sua atividade ser desempenhada de forma eficiente, deve estar localizado na interface entre os domínios de fase das blendas imiscíveis (CARVALHO et al., 2005; RAQUÉZ et al., 2008b; REN et al., 2009; DA RÓZ et al., 2011).

Os compatibilizantes atuam segundo dois mecanismos distintos: o mecanismo de natureza termodinâmico, onde atua reduzindo a tensão interfacial entre as fases e, o mecanismo de ordem cinética, onde o compatibilizante localizado na interface atua reduzindo a aglomeração dos domínios por estabilização estérica. Ainda não está elucidado qual é o mecanismo dominante no processo de compatibilização de blendas poliméricas (MALIGER et al., 2006).

Olivatto et al. (2013) avaliaram o efeito da incorporação de compatibilizantes (anidrido maleico e ácido cítrico) em blendas de TPS e poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) sobre as propriedades ópticas, térmicas, mecânicas e de barreira ao vapor de água. Os autores relatam a ocorrência de reações de esterificação/interesterificação entre cadeias poliméricas o que afetou significativamente as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água das blendas. Um estudo semelhante foi realizado por Garcia et al. (2014) que aplicaram a técnica de planejamento de misturas para produção de blendas de amido e PBAT utilizando ácido cítrico como compatibilizante. Em função das propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água os pesquisadores otimizaram a formulação da blenda. A blenda com melhor desempenho mecânico e menor

permeabilidade ao vapor de água foi produzida com 10,5 % de glicerol, 3,0 % ácido cítrico e 86,5 % amido/PBAT (3:2 m/m). Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura os pesquisadores constataram que as blendas em que foi adicionado compatibilizante apresentaram uma estrutura mais homogênea e compacta, quando comparadas às blendas de TPS/PBAT.

Wang, Sun e Seib (2002) usaram pequenas quantidades de metileno difenil diisocianato (MDI) para melhorar a interface da blenda PLA e amido. Blendas com MDI apresentaram maiores tensões de ruptura quando comparadas com as blendas sem MDI o que foi associado à ação do compatibilizante (MDI). Os autores atribuíram esse comportamento à modificação da interface entre os polímeros pela adição do compatibilizante que ocasionou redução da tensão interfacial. Por outro lado, a adição do compatibilizante não alterou a absorção de água das blendas.

Entre os métodos utilizados para a compatibilização de blendas poliméricas, a extrusão reativa é uma técnica bastante utilizada e que combina a realização de reações químicas (síntese ou modificação polimérica) e extrusão (mistura, fusão, moldagem e obtenção de blendas) em um processo único, conduzido no interior do extrusor. Esse processo é ainda atrativo do ponto de vista da viabilidade comercial e de custos operacionais, pois permite o processamento/modificação química em apenas uma etapa (MALIGER et al., 2006; RAQUÉZ et al., 2008a).

Outra característica relacionada ao processo de extrusão envolvendo amido e compatibilizantes, é a modificação do amido ocorrida devido à introdução de novos grupos carboxilas e éster em sua cadeia, que são pontos potencialmente reativos para ocorrência de reação inter cruzada, tornando este amido mais hidrofóbico e mais compatível com polímeros apolares (OLIVATO et al., 2012).

A melhoria das propriedades funcionais dos filmes de TPS/PLA adicionados de ácido cítrico ocorre devido a despolimerização parcial o amido, melhorando a sua distribuição na matriz de PLA. Além do seu papel como compatibilizante, o ácido cítrico atua como plastificante, que auxilia na processabilidade do TPS, acelerando a fragmentação e dissolução dos grânulos de amido (SHI et al., 2007).

Garcia et al. (2014) utilizando extrusão reativa, avaliaram o efeito da adição de ésteres de adipato e citrato como plastificantes, e ácidos adípico e cítrico como compatibilizantes sobre as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água de blendas de TPS/PLA. Os autores concluíram que o adipato de diisodecila diminuiu significativamente a permeabilidade ao vapor de água sem reduzir a resistência à tração e aumentando a elongação na ruptura das blendas, mostrando-se um bom plastificante para este sistema polimérico. Por outro lado, a adição de ácido cítrico melhorou a

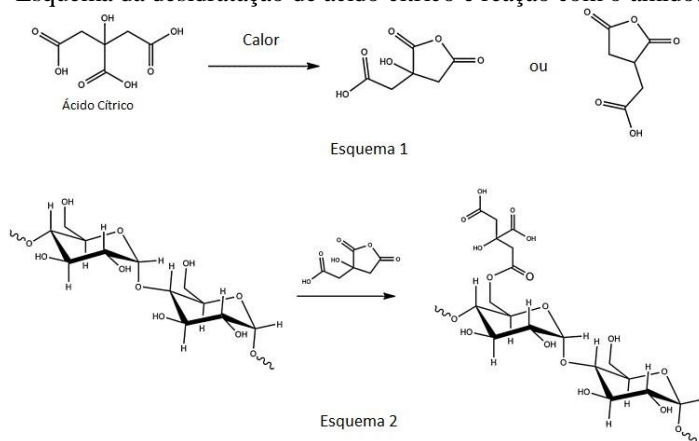
adesão interfacial entre os polímeros e isso contribuiu nas propriedades mecânicas e de barreira das blendas compatibilizadas.

De acordo com Garcia et al. (2014), o ácido cítrico, dependendo da concentração utilizada na blenda, pode atuar com diferentes funções que podem variar entre compatibilizante, plastificante, agente hidrolítico e agente de reticulação.

O ácido cítrico pode hidrolisar as cadeias de amilose e amilopectina e induzir a formação de uma estrutura altamente linear que cristaliza de maneira semelhante aos polímeros sintéticos, como resultado de um empacotamento molecular mais eficiente.

Como pode ser visualizado na Figura 2, quando o ácido cítrico é aquecido, ele perde uma molécula de água, originando um anidrido que com mais calor perde outra molécula de água. Quando o ácido reage com grupos hidroxilas do amido, são formados mono - ésteres, ocasionando o aumento da resistência do material devido ao aumento da compatibilidade. O grupo carbonila do anidrido é mais eletrofílico do que o ácido cítrico em uma reação de adição nucleofílica, que aparece no grupo hidroxila do amido como nucleófilo (WING, 1996).

Figura 2 - Esquema da desidratação de ácido cítrico e reação com o amido.



Fonte: Garcia et al. (2014)

O ácido láctico, presente no amido de mandioca modificado acidificado, bem como outros ácidos orgânicos oriundos de diversas fontes atuam modificando a natureza hidrofílica do amido, promovendo reações de esterificação com um dos seus grupos hidroxílicos, pois adicionam novos grupamentos éster nas cadeias, possibilitando novos pontos para a realização de ligações cruzadas (transesterificação). Promovem, dessa



forma, a compatibilidade e consequente segurança aos consumidores, uma vez que o alimento ao entrar em contato com o material da embalagem não apresentará riscos à saúde, pois o ácido lático presente no amido de mandioca atua melhorando as propriedades das blendas, mantendo o produto final inerte e seguro para aplicação como embalagem para alimentos (SHI et al., 2007; DA RÓZ et al., 2011).

## **2.7 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS POR EXTRUSÃO**

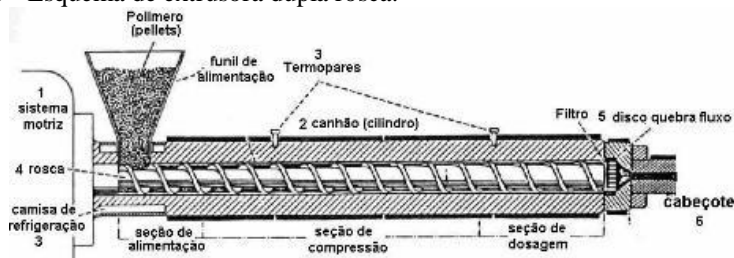
Devido ao superior desempenho, a extrusão representa promissora alternativa para o processo de casting na elaboração de filmes a base de polissacarídeos. Trata-se de um processo rápido, contínuo, livre de solventes e com ampla faixa operacional, o que permite a produção em larga escala, com reduzidos teores de água. Portanto, o processo de extrusão não gera efluentes, resultando em baixo impacto ambiental.

A extrusão combina calor, umidade e trabalho mecânico o qual promove mudanças consideráveis nas matérias primas, modificando suas formas, estruturas e características funcionais. Ainda é possível variar as condições de processo como temperatura, configuração e velocidade da rosca, tamanho e forma da matriz, com objetivo de submeter o material a diferentes condições de pressão e cisalhamento, resultando em produtos diferenciados (ROSA et al., 2004; DING et al., 2005; HERNANDEZ-IZQUIERDO et al., 2008; LIU et al., 2009; TANG; ALAVI, 2011).

Com ampla aplicação, a extrusão termoplástica caracteriza-se como uma operação termomecânica que consiste em forçar a passagem da matéria prima por dentro de um cilindro encamisado que em seu interior possui uma ou duas roscas sem fim (parafusos) através das quais o material é transportado, sob aquecimento promovendo a mistura e conversão de energia mecânica em energia térmica. Como resultado ocorre o cisalhamento, fusão ou amolecimento e mistura do polímero, bem como sua plastificação quando componentes com esta finalidade são adicionados (FISHMAN et al., 2000; ALAVI et al., 2002; WANG, PADUA, 2003; VAN DEN EINDE et al., 2004; DING et al., 2005).

A extrusora normalmente é dividida nas seguintes partes: canhão ou barril (zona de alimentação, zona de compressão, zona de controle de vazão), cabeçote, parafuso ou rosca e motor (Figura 3).

Figura 3 - Esquema de extrusora dupla rosca.



Fonte: Da Silva (2012)

O funil é o principal componente da zona de alimentação sendo responsável pela alimentar a extrusora, com materiais na forma de pós ou granulados.

O canhão ou barril é o componente da zona de compressão que recebe aquecimento externo, sendo geralmente circundado por resistências elétricas para controle das temperaturas de extrusão. Pode ser encontrado em tamanhos variados, porém o canhão e a rosca devem ter comprimento suficiente para gerar cisalhamento e transferir calor, de forma que possibilite a fusão e mistura do polímero. O canhão pode apresentar três ou mais zonas de aquecimento, e seu interior pode conter ranhuras que intensificam o coeficiente de atrito entre o polímero e a superfície do equipamento, promovendo aumento da pressão no sistema (DING et al., 2005).

A rosca, também situada na zona de compressão é o componente mais importante da extrusora, sendo responsável por comprimir, cisalhar e homogeneizar o polímero. Executa trabalho mecânico devido ao movimento, tornando possível a plastificação dos polímeros, que geralmente possuem baixa condutividade térmica e alta viscosidade no estado fluido (GOERZ, 2001).

O cabeçote é um conjunto de peças da zona de controle de vazão onde fica a matriz, canal responsável pelo perfil do extrudado (ROSA et al., 2004).

O material polimérico extrusado é submetido a forte pressão ao chegar no cabeçote, devido à restrição do fluxo. Na sequência, o mesmo é comprimido contra a matriz que em trabalho conjunto com a linha de acabamento (tracionadores, bobinas e injeção de ar comprimido) conferem características ao produto final, as quais podem apresentar diferentes

configurações, sendo estas: planas para fabricação de filmes planos; anelares para filmes tubulares ou na forma de pellets, utilizados na produção de blendas poliméricas (MANRICH, 2005; RODOLFO-JR et al., 2006)

A temperatura geralmente é crescente na zona de alimentação, máxima na zona de aquecimento e decresce na medida em que o material fundido se aproxima da zona de controle de vazão.

Devido ao cisalhamento do material polimérico, uma extrusora mono-rosca pode gerar até 80 % da energia térmica e mecânica necessária para transformar os polímeros, o restante da energia é obtido por meio de aquecedores externos (MANRICH, 2005).

O processamento de blendas poliméricas por extrusão essencialmente divide-se em duas etapas principais: mistura ou preparação e a de moldagem. Estas etapas influenciam nas propriedades finais da blenda polimérica. Na etapa de mistura ou de preparação da blenda polimérica acontece a incorporação dos componentes poliméricos, onde se procura atingir o estado de mistura desejado (ITO et al., 2004). Este método de produção representa elevada eficiência, com potencial comercial para a produção em larga escala de filmes comestíveis, devido aos baixos níveis de umidade, altas temperaturas e curtos períodos de tempo necessários (HERNANDEZ-IZQUIERDO et al., 2008).

O amido no estado nativo se apresenta na forma de grânulos e não exibe característica termoplástica. A adição de plastificante (glicerol, sorbitol, etc.) em temperaturas elevadas (90 - 180 °C) e sob cisalhamento, induz o rompimento dos grânulos de amido, originando um material com características plásticas, amido termoplástico (denotado por TPS) que pode ser moldado por extrusão ou injeção (AVÉROUS; FRINGANT; MORO, 2001; CEREDA; DAIUTO; VILPOUX, 2004).

Amidos termoplásticos com diferentes viscosidades, resistência à tração mecânica, solubilidades e taxas de absorção de água podem ser obtidos pela alteração da umidade ou da concentração de plastificante, razão entre amilose e amilopectina na matéria prima, assim como pelo controle da temperatura e pressão na extrusora (MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000). O processamento térmico de materiais baseados em amido compreende reações químicas e físicas, como difusão de água, expansão do grânulo, gelatinização, fusão e cristalização. A perda da estrutura organizada do grânulo de amido é de fundamental importância por ser a principal responsável pela conversão do amido em um material termoplástico (LIU et al., 2009).



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da utilização de amido granular e amido modificado sob as propriedades micro e macroscópicas de blendas de amido termoplástico (TPS) e poli(ácido láctico) (PLA).

#### 3.2 Objetivos específicos

- Produzir amido termoplástico com diferentes proporções de amido granular, e amido modificado utilizando glicerol como plastificante e adequar os parâmetros de processo para obtenção de *pellets* por extrusão.
- Adequar as condições de termoprensagem (temperatura, tempo e pressão) para obtenção dos laminados a partir dos *pellets* de TPS/ PLA e PLA/TPS.
- Caracterizar os amidos quanto à propriedades de pasta, umidade e acidez titulável.
- Avaliar a morfologia dos laminados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e à cristalinidade utilizando difração de raios-X (DRX).
- Caracterizar o comportamento mecânico dos laminados produzidos através de ensaios de tração.
- Avaliar as propriedades de barreira ao vapor de água através da determinação da permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em água.
- Determinar as isotermas de sorção de umidade a 25 °C.



## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Material

Os polímeros utilizados foram: poli(ácido láctico) (PLA - Natureworks 3251D) adquirido da empresa Cargill Agrícola S.A (São Paulo-SP, Brasil), amido granular de mandioca adquirido da empresa Indemil Ltda (Diadema-SP, Brasil) e amido modificado adquirido da empresa Pinduca Indústria de Alimentos LTDA (Araruna-PR, Brasil). Como plastificante da blenda foi utilizado glicerol (PA) adquirido da empresa Dinâmica Química Contemporânea LTDA (Diadema-SP, Brasil) e os sais para investigação das isoterms de sorção e determinação da permeabilidade foram os seguintes: cloreto de lítio (LiCl), cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ), carbonato de potássio ( $KCO_3$ ), brometo de sódio (NaBr), cloreto de sódio (NaCl), brometo de potássio (KBr) e cloreto de bário ( $BaCl_2$ ).

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Caracterização do amido

Os amidos utilizados neste estudo foram caracterizados em termos de umidade, acidez titulável e propriedades reológicas utilizando (RVA - Rapid Visco Analyser 4000 - Perten Instruments).

##### 4.2.1.1 Determinação da umidade e acidez titulável

A determinação do teor de umidade das amostras de amido foi realizada utilizando estufa a 105 °C por 8 h. A seguir, as amostras foram resfriadas em dessecador e pesadas até atingir massa constante. AOAC (2005). A acidez titulável foi determinada através do método da AOAC (2005). O resultado foi calculado pelo volume (mL) gastos de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> na titulação de 10 mL de amostra de água sobrenadante x fator de correção da solução de NaOH.

##### 4.2.1.2 Propriedades de pasta do amido

As propriedades de pasta foram determinadas utilizando o analisador rápido de viscosidade (RVA - Rapid Visco Analyser 4000 - Perten Instruments), através do software Thermocline for Windows. Foram utilizadas 2,5 g de amostra que foram dispersas em 25 g de água, levando-se em consideração a umidade do amido. A programação utilizada foi um tempo total de corrida de 13 minutos, iniciando com temperatura de 50 °C mantida por 1 minuto, aquecimento até 95 °C por 6 minutos, seguido de

resfriamento até 50 °C por 6 minutos. A rotação iniciou em 960 rpm por 10 segundos e diminuiu para 160 rpm no decorrer da análise. A partir dos amilogramas obtidos foram avaliadas as seguintes características: viscosidade máxima, *breakdown* ou quebra, viscosidade final, *setback* ou tendência à retrogradação. A viscosidade das pastas foi expressa em unidades arbitrárias (RVU) e temperatura de pasta em °C.

#### 4.2.2 Obtenção dos pellets e dos materiais termoprensados

Os *pellets* de amido termoplástico (TPS) e das blendas foram obtidos por extrusão no grupo de pesquisa de Biofilmes do Departamento de Ciência e Tecnologia em Alimentos da Universidade Estadual de Londrina-PR (UEL), utilizando-se uma extrusora piloto dupla rosca (BGM com L/D igual a 35 modelo D-20, Brasil) com diâmetro de parafuso de 20 mm e 5 zonas de temperatura. Para a produção dos *pellets* TPS, diferentes concentrações de amido de mandioca granular e modificado foram incorporados com glicerol (0,3 g de glicerol para 1 g de amido), e extrusados com velocidade do parafuso de 35 rpm e 120 °C nas 5 zonas de aquecimento da extrusora. Na sequência, os pellets de TPS foram misturados junto com poli(ácido láctico) (PLA) de acordo com as formulações utilizadas que encontram-se na Tabela 1, sendo posteriormente extrusados para obtenção das blendas (Figura 4). Os parâmetros experimentais para a obtenção das blendas de TPS/PLA e PLA/TPS foram 100/180/180/180/180 °C nas 5 zonas de aquecimento, com rotação de 100 rpm. Os *pellets* obtidos a partir das blendas foram termoprensados utilizando uma prensa hidráulica da marca BOVENAL (Rio do Sul-SC, Brasil), com sistema de aquecimento acoplado da marca EXPECTRON (São José-SC, Brasil), resultando em laminados os quais foram utilizados como corpos de prova para posteriores análises. Para a moldagem dos laminados de matriz TPS a temperatura da prensa foi mantida em 160 °C ou 170 °C para os laminados de matriz PLA. Inicialmente não foi aplicada pressão, durante 5 min, para evitar a formação de bolhas devido a umidade adsorvida nos componentes do laminado. Posteriormente, foi aplicada pressão de  $5 \times 10^5$  Pa durante 10 min e de modo a padronizar a espessura, foi mantido sob  $2,5 \times 10^5$  Pa durante o processo de resfriamento para os laminados de matriz TPS. Enquanto que para os laminados de matriz PLA foi aplicada pressão de  $3 \times 10^5$  Pa durante 3 min e mantido sob  $1,5 \times 10^5$  Pa durante o processo de resfriamento visando padronizar a espessura dos laminados.



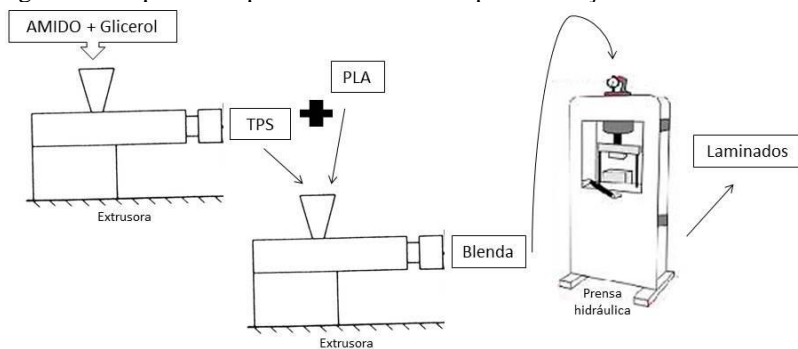
Tabela 1 - Composição das formulações utilizadas para elaboração dos laminados

Blendas	TPS*		PLA (g)
	Amido granular (g)	Amido modificado (g)	
Matriz TPS			
TPS1/PLA	0	700	300
TPS2/PLA	350	350	300
TPS3/PLA	700	0	300
Matriz PLA			
PLA/TPS1	0	300	700
PLA/TPS2	150	150	700
PLA/TPS3	300	0	700

\* O TPS foi plastificado com 0,3 g de glicerol/ g amido granular ou modificado.  
 TPS: amido termoplástico. PLA: poli(ácido láctico).

Fonte: próprio autor.

Figura 4 - Esquema do processo de extrusão para obtenção das blendas.



Fonte: próprio autor.

#### 4.2.3 Caracterização dos laminados

Os laminados após a termoprensagem foram avaliados a partir de seus parâmetros subjetivos, morfologia através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), cristalinidade por difração de raios-X (DRX), propriedades de barreira ao vapor de água (isotermas de sorção de umidade, permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em água), propriedades mecânicas através de ensaios de tração.

#### 4.2.3.1 Análise subjetiva

Para fazer uma avaliação subjetiva dos laminados empregaram-se os parâmetros estabelecidos por Gontard (1991). As características avaliadas foram: continuidade (ausência de ruptura e fratura após o processamento), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis, bolhas de ar visíveis a olho nu ou zonas de opacidade), manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura) e aparência geral.

#### 4.2.3.2 Análise da microestrutura

As microscopias dos laminados foram realizadas no laboratório central de microscopia eletrônica UFSC, utilizando o microscópio da marca JEOL Ltda. (EUA), modelo JSM-6701F. As análises morfológicas dos laminados foram realizadas a partir das imagens de fratura. Pelo fato de as amostras apresentarem baixa condutividade elétrica foi necessário o recobrimento da superfície com uma fina camada de ouro o qual foi realizado utilizando um metalizador. As imagens foram obtidas por elétrons secundários e a voltagem e ampliação utilizadas em cada amostra são mostradas nas imagens.

#### 4.2.3.4 Difração de Raios-X

Para avaliação da cristalinidade dos laminados foi utilizada a técnica de difração de Raios-X. Os ensaios foram realizados no difratômetro Philips X'Pert (Holanda) e os parâmetros para obtenção dos difratogramas foram: radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A varredura foi feita entre os ângulos  $2\theta = 2^\circ$  e  $60^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$  com tempo de contagem de 1 s. Os difratogramas foram avaliados, buscando identificar picos característicos de cristalinidade nos laminados TPS/PLA e PLA/TPS: conforme Tabela 1., tomando como base dados da literatura.

#### 4.2.3.5 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

As permeabilidades ao vapor de água das embalagens foram determinadas em células de difusão específicas para este fim (SARANTÓPOULOS et al., 2002) usando 2 % e 75 % de UR. Discos de laminados foram fixados em células de difusão de teflon contendo diferentes sais e colocados em cubas herméticas contendo soluções saturadas por 15 h a  $25^\circ\text{C}$ . A solução de menor umidade relativa foi colocada dentro das células de difusão e solução de maior umidade relativa dentro das cubas de modo a que a permeação de vapor de água ocorresse no sentido da cuba para dentro das células. A transferência ao vapor de água através do laminado foi medida pelo ganho de massa da cápsula em função do tempo e permeabilidade determinada através da Equação 1.

$$K^w = \frac{W\delta}{S P_s (a_{w1} - a_{w2})} \quad (1)$$

Sendo que:

$\delta$  é a espessura média do filme (m)

S é área de permeação (m<sup>2</sup>)

$A_{w1}$  é o valor de (URE/100) dentro da cuba

$A_{w2}$  é o valor de (URE/100) no interior da célula

$P_s$  é a pressão de saturação da água na temperatura do experimento (25°C) (Pa)

$W=GM/t$  (g de água/h), que foi calculado por regressão linear dos dados de ganho de massa (GM) em função do tempo (t) no estado estacionário.

#### 4.2.3.6 Isotermas de sorção de umidade

As isotermas de sorção de umidade dos filmes foram determinadas pelo método gravimétrico estático descrito por Labuza e Ball (2000). As amostras foram desidratadas em ambiente fechado na presença de sílica gel por 15 dias a 25 °C. A seguir 0,500±0,001g de amostra (em triplicata) foram pesadas em cápsulas previamente taradas e posteriormente colocadas em dessecadores contendo diferentes soluções salinas saturadas, proporcionando umidades relativas de equilíbrio (URE) de 11, 33, 43, 58, 64, 75 e 90%. Foi acompanhado o ganho de massa no tempo até massa constante, quando foi considerado que a amostra atingiu o equilíbrio.

O modelo de Guggenheim, Anderson e de Boer (GAB), dado pela Equação 2, foi utilizado para representar os dados experimentais da isoterma pois é capaz de prever os parâmetros de sorção em intervalos de atividade de água 0,05 a 0,9. Na Equação 2,  $A_w$  corresponde a atividade de água (URE/100),  $X_{eq}$  a umidade de equilíbrio (g água/ g sólido seco),  $x_m$  é o teor de água na monocamada (relaciona a interação de moléculas de água com sítios polares específicos),  $C$  é a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada e  $k$  é o calor de sorção das multicamadas.

$$x_{eq} = \frac{x_m C k a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)} \quad (2)$$

Sendo que:

$X_{eq}$  = Umidade de equilíbrio (g água/g sólido seco)

$X_m$  = Conteúdo de água na monocamada (g água/g sólido seco)

$A_w$  = Atividade de água (adimensional)

$C$  e  $k$  = Parâmetros que dependem da natureza do produto e da temperatura.

#### 4.2.3.7 Solubilidade em água

A solubilidade em água dos laminados foi definida pela quantidade de massa seca que foi perdida depois de 24 h de imersão em água destilada e determinada em triplicata de acordo com o método utilizado por Soares. (2012), com algumas adaptações. Três corpos de prova, quadrados de 2 x 2 cm, de cada laminado, foram cortados e secos em estufa a 70°C até obter massa constante ( $m_i$ )

Posteriormente, os laminados foram imersos em erlenmeyer contendo 200 mL de água destilada e mantidos em banho à  $25 \pm 2$  °C por 24 h. Após esse período, os laminados foram removidos e secos a 70 °C em estufa até obter massa constante ( $m_f$ )

A solubilidade do laminado (SOL) foi calculada em função da massa seca inicial do laminado através da equação (3):

$$SOL = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (3)$$

Sendo que:

SOL: solubilidade em água (%),

$m_i$ : a massa seca inicial da amostra (g) e

$m_f$ : a massa seca final (g)

#### 4.2.3.8 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos laminados foram obtidas a partir dos ensaios com 10 corpos de provas utilizando uma máquina universal de ensaios (EMIC, DL2000, Norwood, USA) sob a condição de tração, usando uma célula de carga TRD21 com capacidade máxima de 50 kgf. A distância inicial das garras para os ensaios foi de 50 mm e a velocidade de tração (afastamento das garras) de 12,5 mm.min<sup>-1</sup> (ASTM D882-2002). As avaliações de diferentes parâmetros permitiram relacionar características dos componentes e composição com propriedades macroscópicas do produto final. A partir das curvas de tensão-deformação foram determinados os parâmetros de tensão na ruptura (Trup), deformação na ruptura (% rup) e módulo de Young (Y).

### 4.3 Análise estatística

Para o ajuste do modelo de GAB aos dados experimentais foi utilizada a sub-rotina de ajuste não linear do programa Statística 7.0 (StartSoft Inc., Tulsa, OK, EUA). O mesmo software foi utilizado para fazer a análise de variância (ANOVA) e a comparação de médias por Tukey com 5 % de significância.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS

Os resultados referentes à umidade, acidez total titulável e propriedades de pasta do amido de mandioca granular e modificado são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Umidade, acidez titulável e propriedades de pasta do amido granular e amido modificado comercial.

Amostras	Umidade (g 100g <sup>-1</sup> )	ATT (mL de NaOH 0,1mol L <sup>-1</sup> /	Propriedades de Pasta		
			Viscosidade Máxima (RVU)	Viscosida de Final (RVU)	Temperatura de Pasta (°C)
Amido Granular	12,87±0,02 <sup>a</sup>	1,45±0,27 <sup>a</sup>	299,1	240,5	76
Amido Modificado	13,20±0,04 <sup>a</sup>	6,31±0,28 <sup>b</sup>	214,7	55,2	74

Média ± Desvio Padrão; ATT: acidez titulável (em base seca); <sup>a-b</sup>letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (p < 0,05) entre as médias, pelo teste de Tukey.

Fonte: próprio autor.

Os teores de umidade das amostras de amidos de mandioca granular e modificado (Tabela 2) foram inferiores ao valor máximo estabelecido pela legislação brasileira que é de 18 % para amido ou fécula de mandioca (BRASIL, 2005). Esses resultados são importantes para compreender as características físico-químicas, bem como reológicas das blendas produzidas a partir desses materiais, uma vez que a água atua como plastificante modificando as propriedades mecânicas e de barreira dos materiais. Além disso, teores elevados de umidade favorecem o crescimento microbiano o que pode acarretar hidrólise das cadeias macromoleculares do amido comprometendo o uso destes materiais (CHISTÉ et al., 2006).

No que se refere à acidez observou-se que o amido granular apresentou valores de acidez inferiores ao amido modificado conforme apresentado na Tabela 2. Os valores encontrados neste estudo corroboram os resultados de acidez titulável reportados por Silva et al. (2006) que avaliaram as características físico-químicas de amidos granulares e modificados. Estes autores reportam valores de acidez titulável de 1,39 mL/100g e de 6,17 mL/100g para o amido de mandioca granular e

modificado, respectivamente. Este comportamento no que se refere à acidez está associado à utilização de ácido láctico na modificação do amido de mandioca com a finalidade de aumentar a capacidade de expansão, visando substituir o polvilho azedo em produtos de panificação como biscoitos, pão de queijos, entre outros (CEREDA et al., 2003). Segundo Lawal et al. (2005) a acidez destes amidos está associado à incorporação de grupos carboxílicos nos monômeros de glicose que compõem a amilose e a amilopectina e a resíduos de ácido láctico utilizado no processo de modificação que permanecem no amido.

A análise dos amidos por RVA forneceu as propriedades viscosimétricas do amido granular e modificado conforme apresentadas na Tabela 2. Embora a viscosidade das blendas seja resultado de processos complexos que envolvem processos físicos e químicos durante a extrusão, é importante conhecer as propriedades viscosimétricas do amido utilizado na elaboração da mesma porque interferem no processo de produção e nas características do material formado. Os perfis de viscosidade registrados no RVA mostram que no início do aquecimento ocorre um aumento na viscosidade devido ao inchamento dos grânulos de amido. A partir deste ponto os polímeros de menor massa molar, principalmente a amilose, são lixiviados para fora dos grânulos e um pico de viscosidade é observado durante o empastamento já que a maioria dos grânulos se encontram totalmente inchados. Posteriormente, os grânulos começam a quebrar, a solubilização dos polímeros continua e ocorre um alinhamento molecular e observa-se diminuição da viscosidade. Perfis de gelatinização e empastamento diferentes são gerados em função da fonte botânica, do tipo de amido utilizado (granular ou modificado), do nível de sólidos, do pH e do perfil de aquecimento utilizando no RVA (THOMAS; ATWELL, 1999).

Dentre estas propriedades, a temperatura de pasta que é definida com a temperatura que se inicia o processo de gelatinização, a viscosidade máxima que é determinada antes dos grânulos se romperem por completo e a viscosidade final, associada ao processo de retrogradação são os principais parâmetros de caracterização do comportamento reológico de amidos. Os amidos apresentaram temperatura de pasta análogas com valores entre 72 °C e 74 °C. Valores da mesma ordem de grandeza são referidos por Zaidul et al. (2007) que avaliaram as propriedades de pastas de amidos de mandioca, batata doce, inhame e cará e reportam valores de temperatura de pasta para o amido de mandioca de 75 °C. Silva et al. (2006) reportam temperatura de pasta do amido de mandioca granular de 65 °C e do amido com modificação ácida entre 70 °C e 74 °C.

A viscosidade máxima foi de 299,1 e 214,7 RVU para amido granular e modificado, respectivamente. Daiuto e Cereda (2006) avaliaram as propriedades de pasta de amido de mandioca provenientes de seis cultivares diferentes e reportam valores de viscosidade máxima entre 167,9

e 273,7 RVU. Após resfriado, ocorreu o aumento da viscosidade, resultando em uma viscosidade final de 240,5 e 4,52 RVU para amido granular e modificado, respectivamente.

Diversos fatores são responsáveis por influenciar as características viscoelásticas dos amidos, tais como modificações genéticas a qual o cultivar vegetal é submetido, bem como manejo de cultivo, sazonalidade e práticas pós colheita, tipo de extração e processamento (SILVA et al., 2006). Adegunwa, Sanni e Maziya-Dixon (2011) avaliando os efeitos de diferentes tempos de fermentação nas propriedades de pasta de amostras de polvilho azedo encontraram valores de pico de viscosidade entre 333,17 e 380,75 RVU e viscosidade final entre 149,88 e 167,75 RVU e temperatura de pasta entre 63,78 e 65,14 °C. Enquanto Silva e Takizawa (2006) avaliando as propriedades de pasta de diferentes espécies botânicas encontraram valores de pico de viscosidade entre 387,8 e 436,8 RVU e viscosidade final entre 191,3 e 200,3 RVU e temperatura de pasta entre 63,2 e 64,5 °C para amido granular de mandioca.

Alguns estudos relatam valores de viscosidade máxima em torno de 225 RVU para polvilho azedo e próximos a 380 RVU para o amido nativo de mandioca (SANTISOPASRI et al., 2001; CHATAKANONDA; DICKINSON; CHINACHOTI, 2003; GOMES et al., 2004).

O amido modificado apresentou menor viscosidade máxima e menor viscosidade final que o amido granular o que pode estar associado a que a modificação ácida, além de danificar o grânulo, produz hidrólise parcial das cadeias macromoleculares que compõem o amido.

O rompimento de parte das ligações de hidrogênio pela inserção de novos grupos carboxílicos e ésteres conduz à despolimerização parcial das cadeias de amilose e amilopectina, resultando em uma estrutura mais linear, promovendo maior mobilidade das moléculas, e por consequência melhor capacidade de processamento e maior resistência a retrogradação e recristalização (PORNUSUKSOMBOON et al., 2016; GARCIA et al., 2014). O ataque ácido não só muda as propriedades viscosimétricas do amido como confere ao mesmo um caráter mais hidrofóbico, fornecendo pontos reativos potenciais para reticulação que torna possível a interação com polímeros apolares (OLIVATO et al., 2014; SHI et al., 2007).

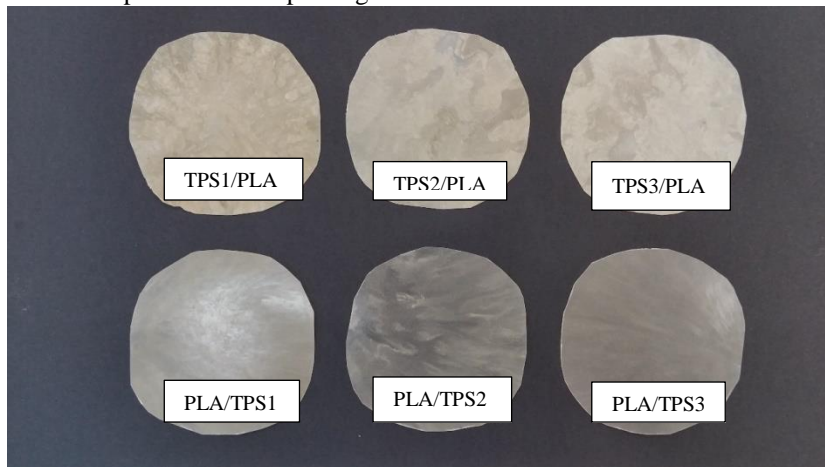
## **5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS LAMINADOS**

### **5.2.1 Análise subjetiva das blendas**

A Figura 5 mostra as blendas produzidas com diferentes amidos (modificado e granular) utilizando como matriz TPS ou PLA. Durante a etapa de prensagem, foram observadas diferenças no aspecto entre os laminados em função da matriz utilizada na elaboração das blendas (TPS ou

PLA) Os laminados obtidos a partir das blendas em que a matriz é TPS se apresentaram mais opacos e heterogêneos que os laminados onde a matriz utilizada é PLA. Todos os laminados apresentaram-se contínuos e com boa manuseabilidade, embora os laminados de matriz TPS apresentaram-se quebradiços após a prensagem, ficando com boa manuseabilidade após resfriamento.

Figura 5 - Imagens dos laminados de matriz TPS e PLA obtidos por extrusão e posterior termoprensagem.



Legenda = TPS/PLA e PLA/TPS: Formulações conforme descritas na Tabela 1.

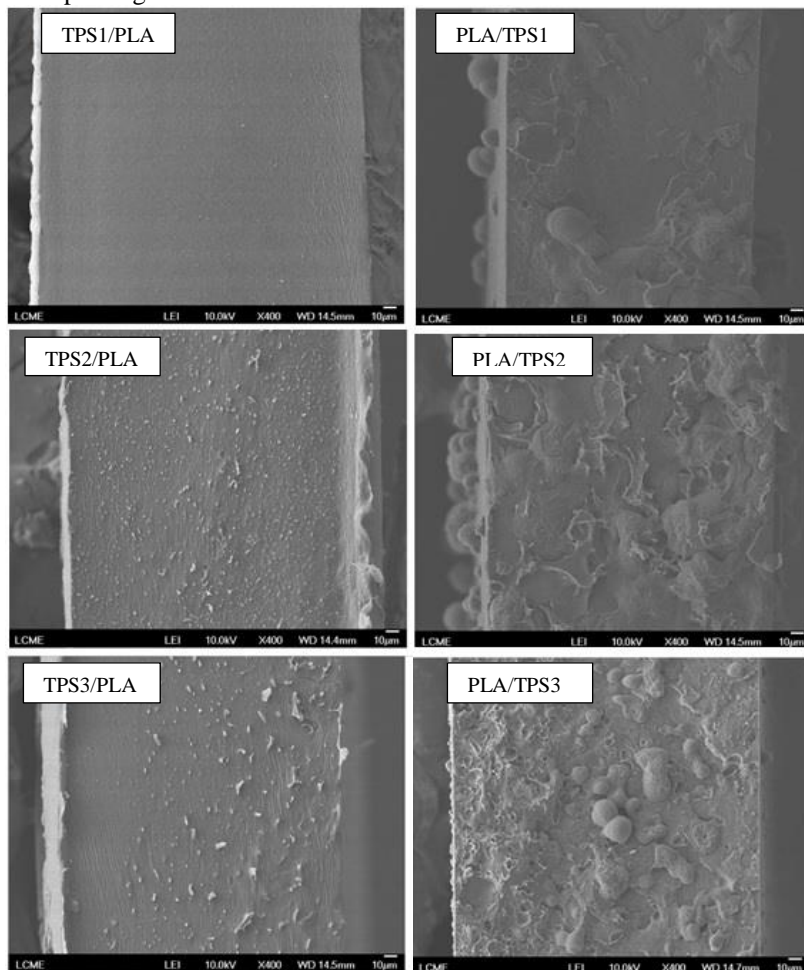
Fonte: próprio autor.

### 5.2.2 Morfologia das Blendas

A Figura 6 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura da fratura dos laminados produzidos utilizando matriz PLA e TPS em ampliações de 400x. Independente da matriz utilizada na produção dos laminados observa-se que nas blendas a presença de domínios caracterizando-as como blendas imiscíveis conforme relatado por outros autores que estudaram estes materiais (NING et al., 2007; SHIRAI et al., 2013).



Figura 6 - Microscopias da fratura dos laminados produzidos por termoprensagem utilizando diferentes matrizes: TPS e PLA.



Legenda = TPS/PLA e PLA/TPS: Formulações conforme descritas na Tabela 1.

Fonte: próprio autor.

Quando se comparam os materiais produzidos com matriz TPS (coluna da esquerda) e com matriz PLA (coluna da direita observa-se que os laminados em que a matriz utilizada foi o PLA apresentaram pouca adesividade na interface e a presença de grânulos de amido intactos. Resultados similares foram reportados por Shirai et al. (2013) que estudaram o efeito de diferentes plastificantes nas propriedades físico-

químicas e microestruturais de blendas de PLA e TPS e atribuem esse comportamento a que o glicerol não é um bom plastificante para o PLA, devido a ausência de grupos funcionais que interajam, e portanto exerce efeito limitado sobre a redução da temperatura de transição vítrea do PLA. Essa baixa plastificação dos materiais onde a matriz é PLA ocasiona que durante a produção dos pellets (extrusão) e dos laminados (termoprensagem) não ocorra o rompimento completo dos grânulos de amido.

Para os laminados produzidos com matriz PLA observa-se que os laminados onde se utilizou amido modificado (PLA/TPS1) apresentaram estrutura compacta e melhor adesividade de interface entre matriz e domínios, quando comparado com os laminados produzidos com amido granular (PLA/TPS3). Estas características estão associadas ao efeito da compatibilização da blenda polimérica pela presença do ácido láctico proveniente do amido modificado. O efeito reticulante de ácidos carboxílicos em blendas de amido com poliésteres já é relatado na literatura e tem sido proposto como uma forma de modificar as propriedades mecânicas e de barreira destes materiais. Garcia et al. (2014) avaliaram o efeito do uso de ácido cítrico como compatibilizantes em blendas de TPS e poli(butirato adipato co-tereftalato) (PBAT) e relatam que amostras compatibilizadas apresentaram estrutura mais homogênea e mais compacta quando comparada às amostras controle (sem compatibilizante).

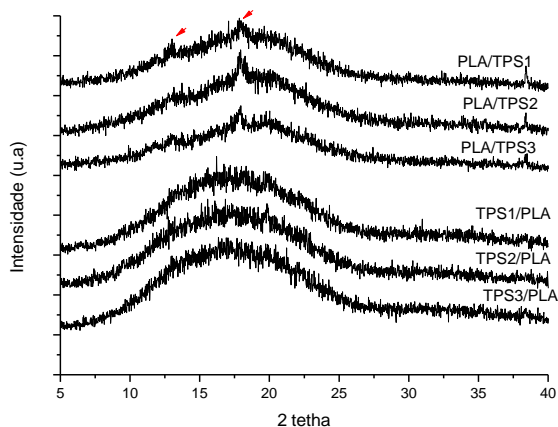
Os laminados com matriz TPS apresentaram estrutura mais homogênea e compacta sem a presença de grânulos de amido indicando que nestas blendas, independente do amido utilizando (modificado ou granular), ocorreu um eficiente rompimento da estrutura semicristalina do grânulo durante o processo de extrusão e termoprensagem. Durante a extrusão, os grânulos de amido são submetidos a alta temperatura e cisalhamento o que ocasiona mudanças estruturais, tais como gelatinização, fusão e fracionamento. A capacidade de processamento do amido e as propriedades físicas resultantes são dependentes da intensidade de alterações estruturais a que o amido é submetido. Durante a gelatinização, moléculas de amilose amilopectina são liberadas a partir da estrutura dos grânulos (AVÉROUS; FRINGANT; MORO, 2001; GONZALEZ et al., 2004). A adição do plastificante ao amido gelatinizado permitiu reduzir a temperatura de transição vítrea e também tornou possível a ocorrência da fusão em temperatura inferior à temperatura de degradação. Deste modo, o TPS adquiriu comportamento semelhante aos polímeros termoplásticos sintéticos convencionais (SOUZA; ANDRADE, 2002). Nos laminados de matriz TPS observa-se que a presença de domínios de PLA caracterizando os materiais como blendas imiscíveis. Entretanto, percebe-se que ocorreu uma redução no tamanho dos mesmos quando se utilizou o amido modificado na formulação do TPS (TPS1/PLA). Chabrat et al. (2012) estudando blendas

de farinha de trigo e PLA compatibilizadas com ácido cítrico relatam que na medida que aumentaram a concentração do compatibilizante nas blendas houve uma redução dos tamanhos dos domínios.

### 5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

Os difratogramas dos laminados produzidos por termoprensagem a partir das blendas de matriz TPS e PLA são mostrados na Figura 7.

Figura 7 - Difratograma de raios-x dos laminados de matriz TPS e PLA obtidos por extrusão e posterior termoprensagem.



Legenda = TPS/PLA e PLA/TPS: Formulações conforme descritas na Tabela 1.  
Fonte: próprio autor.

Os grânulos de amido, por serem semicristalinos, apresentam padrões específicos de difração de raios-X e picos de intensidade de refração característicos do tipo de cristalinidade que pode ser A, B ou C. Amido de mandioca, granular apresenta padrão de cristalinidade tipo B com picos de intensidade forte em  $2\theta=14,7^\circ$ ,  $17,1^\circ$ ,  $19,3^\circ$  e  $20,5^\circ$  característico de amidos provenientes de tubérculos e raízes (VAN SOEST et al., 1997; RINDLAV et al., 1997). Durante o processo de extrusão para a transformação do amido granular em TPS a estrutura do grânulo é rompida dando origem a uma matriz essencialmente amorfa. Todavia, o TPS pode apresentar certo grau de cristalinidade associado à cristalinidade induzida pelo processamento ou cristalinidade residual. A cristalinidade induzida pelo processamento está associada ao alinhamento das cadeias de amilose

durante a extrusão e pode ser classificada em tipo  $V_A$ ,  $V_H$  e  $E_H$ . A cristalinidade residual no TPS é resultado da presença de grânulos de amido que não foram destruídos durante a extrusão e se classifica em cristalinidade tipo A, B ou C em função do amido lhe deu origem (RINDLAV et al., 1997; HULLEMAN et al., 1999).

Os laminados onde a matriz utilizada foi o TPS apresentaram característica predominantemente amorfa, sem a presença de picos que caracterizem cristalinidade residual ou induzida pelo processamento corroborando os resultados de microscopias onde não foi observada a presença de grânulos de amido.

Os laminados produzidos com a matriz de PLA apresentam dois picos de difração em  $2\theta=14,3^\circ$  e  $2\theta=17^\circ$  conforme apontado nos difratogramas. Estes picos podem estar associados a dois efeitos: à cristalinidade do PLA ( $2\theta=17^\circ$ ) e à cristalinidade residual tipo B do amido ( $2\theta=14,3^\circ$  e  $2\theta=17^\circ$ ). O pico observado a  $2\theta=17^\circ$  já foi associado por outros autores ao pico de difração do PLA (MULLER et al., 2012). Estes resultados estão de acordo com os resultados de microscopia onde foram observados grânulos de amido que não foram rompidos durante o processamento dos laminados.

A presença dos picos cristalinos ( $2\theta=14,3^\circ$  e  $2\theta=17^\circ$ ) típicos de cristalinidade residual do amido nos laminados de matriz PLA indica a incompatibilidade entre os componentes da blenda devido a diferença de polaridade, bem como a baixa plastificação do PLA.

Shirai et al (2013) desenvolveram blenda com elevada concentração de TPS (69 %) e poli(ácido láctico) PLA (6 %) plastificando a porção TPS com glicerol (23,3 %) e o PLA com ésteres de adipato (1 %). As micrografias revelaram estrutura homogênea e que os plastificantes utilizados neste estudo foram eficientes, tanto na plastificação do amido quanto na plastificação de PLA.

A semelhança das estruturas químicas e a compatibilidade entre o plastificante e o polímero determina a eficácia de plastificação. Do ponto de vista molecular, o plastificante deve ser miscível e deve ter solubilidade próxima a do polímero, o que requer menos energia para fundir ou solvatar (MURARIU et al., 2008).

## **5.4 PROPRIEDADES DE BARREIRA**

### **5.4.1 Solubilidade em água**

Na Tabela 3 são apresentados os resultados de solubilidade em água referentes aos laminados produzidos por termoprensagem utilizando duas diferentes matrizes: TPS e PLA.

Tabela 3 - Solubilidade em água dos laminados de matriz TPS e PLA obtidos por termoprensagem.

<b>Amostra</b>	<b>Solubilidade (%)</b>
<b>TPS1/PLA</b>	26,95 ± 0,37 <sup>c,d</sup>
<b>TPS2/PLA</b>	27,35 ± 0,90 <sup>d</sup>
<b>TPS3/PLA</b>	24,92 ± 0,14 <sup>c</sup>
<b>PLA/TPS1</b>	8,29 ± 0,60 <sup>a</sup>
<b>PLA/TPS2</b>	15,02 ± 0,88 <sup>b</sup>
<b>PLA/TPS3</b>	16,95 ± 0,26 <sup>b</sup>

Média ± erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias, pelo teste de Tukey. TPS/PLA e PLA/TPS: formulações conforme descritas na Tabela 1.

Fonte: próprio autor.

De acordo com os resultados obtidos através desta análise observou-se que os laminados produzidos com matriz TPS foram significativamente ( $p < 0,05$ ) mais solúveis quando comparados aos laminados produzidos com matriz PLA. Esse comportamento pode ser claramente observado quando se compara a blenda TPS1/PLA com a blenda PLA/TPS1, onde a composição da fração de TPS é a mesma, e observa-se que a solubilidade em água foi 3 vezes maior quando a matriz utilizada foi o TPS. Este comportamento foi relatado por outros autores que estudaram materiais produzidos TPS e outras matrizes poliméricas e associaram a natureza hidrofílica do amido (MALI, 2002; ALVES et al., 2007; BERTUZZI et al., 2007). A maior higroscopicidade do amido quando comparado à PLA está associada ao maior número de agrupamentos contidos por monômero que podem fazer ligações de hidrogênio com a água. A amilose e a amilopectina são formadas por  $\alpha$ -D-glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha(1-4)$  e  $\alpha(1-6)$  e tendo disponibilidade de três grupos hidrofílicos ( $-OH$ ) por unidade de repetição. Esta característica propicia forte atração do amido à moléculas de água, a qual penetra entre as cadeias macromoleculares da amilose e amilopectina modificando as ligações secundárias, tais como ligações de hidrogênio, que se rompem e promovem a dissolução do amido que migra para porção aquosa, aumentando a solubilidade (CANEVAROLO JR, 2006). Por outro lado, embora o PLA seja um polímero hidrolisável na presença de água, na forma polimerizada sua unidade de repetição apresenta um único grupo ( $C=O$ ) capaz de fazer ligações de hidrogênio o que torna o PLA menos higroscópico e portanto menos solúvel em água, quando comparado ao amido.

Quando se analisa separadamente as blendas produzidas com as diferentes matrizes é possível avaliar o efeito da composição do amido termoplástico no que se refere ao amido granular e amido modificado.

Sendo assim, observou-se que a composição do amido termoplástico teve efeito diferente em função da matriz no que se refere à solubilidade em água. Nas blendas com matriz de TPS não foram observadas diferenças significativas na solubilidade em função do uso do amido modificado e amido granular enquanto nas blendas com matriz de PLA, a utilização de amido granular aumentou a solubilidade em água significativamente. Este comportamento pode estar associado ao efeito de reticulação dos ácidos orgânicos nas blendas de amido e poliésteres já descrito na literatura (SHI et al., 2008; DA ROZ et al., 2011; OLIVATO et al., 2012; GARCIA et al., 2014).

Os ácidos orgânicos podem atuar como plastificantes, agentes de ligação cruzada, promover a hidrólise ou atuar como compatibilizantes em função das características intrínsecas dos polímeros que compõem a blenda e da concentração utilizada. Sendo assim, o comportamento observado na solubilidade no que diz respeito ao efeito da composição do TPS pode estar associado a estas múltiplas funções dos ácidos orgânicos neste tipo de blendas uma vez que quando atua como compatibilizante entre as fases ou como agente de ligação cruzada, diminui a higroscopicidade do sistema. Na blenda com a matriz TPS esse efeito não foi significativo e por isso a solubilidade dos materiais não foi afetada pelo uso do amido modificado uma vez que a matriz é altamente higroscópica. Por outro lado, quando a matriz é PLA, observa-se que o uso do amido modificado, que contém ácido láctico, promoveu uma redução significativa da solubilidade, um indicativo de que pode ter ocorrido reações que promoveram uma redução da higroscopicidade (NING et al., 2007; GARCIA et al., 2011; PORNSUKSOMBOON et al., 2016).

As reações que reduzem a higroscopicidade estão associadas à reação de esterificação onde são enxertados grupos hidrofóbicos (éster) na cadeia do amido, impedindo a difusão de moléculas de vapor de água através da matriz, além de formar uma estrutura mais compacta e homogênea (GARCIA et al., 2014).

#### **5.4.2 Permeabilidade ao vapor de água**

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de permeabilidade ao vapor de água referentes aos laminados produzidos por termoprensagem utilizando duas diferentes matrizes: TPS e PLA.

Tabela 4 - Permeabilidade ao vapor de água (PVA) de laminados de matriz TPS e PLA obtidos por extrusão e posterior termoprensagem.

<b>Amostra</b>	<b>PVA x 10<sup>9</sup> (m.g.h<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)</b>
<b>TPS1/PLA</b>	9,87 ± 0,92 <sup>b,c</sup>
<b>TPS2/PLA</b>	11,8 ± 2,94 <sup>b</sup>
<b>TPS3/PLA</b>	13,5 ± 3,48 <sup>b</sup>
<b>PLA/TPS1</b>	3,23 ± 0,16 <sup>a</sup>
<b>PLA/TPS2</b>	4,05 ± 0,19 <sup>a</sup>
<b>PLA/TPS3</b>	5,51 ± 0,11 <sup>a,c</sup>

Média ± erro padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias pelo teste de Tukey quando se comparam todas as amostras entre si. TPS/PLA e PLA/TPS: formulações conforme descritas na Tabela 1.

Fonte: próprio autor.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 4, observou-se que os laminados produzidos com matriz TPS apresentaram maior permeabilidade ao vapor de água, comparado aos laminados produzidos com matriz PLA sob as mesmas condições, corroborando com os resultados obtidos na análise de solubilidade. A permeabilidade ao vapor de água dos laminados produzidos com a blenda onde a matriz é TPS variou entre  $9,87 \pm 0,92$  e  $13,5 \pm 3,48$  m.g.h<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> enquanto na blenda onde a matriz é PLA a permeabilidade variou entre  $3,23 \pm 0,16$  e  $5,51 \pm 0,11$  m.g.h<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. Quando se comparam os valores da permeabilidade das blendas TPS1/PLA e PLA/TPS1, onde o amido termoplástico foi elaborado com amido modificado, observa-se que na blenda onde a matriz é TPS (TPS1/PLA) a permeabilidade é três vezes maior de que na blenda correspondente onde a matriz é PLA. Este comportamento pode estar associado a maior higroscopicidade do amido em relação ao PLA conforme discutido anteriormente na análise dos resultados de solubilidade em água. Embora a permeabilidade ao vapor de água seja o resultado do efeito simultâneo de processos de transferência de massa associados à solubilidade do vapor no material e à difusão do vapor através da matriz, o PLA é menos higroscópico de que o amido, o que aumenta o coeficiente de solubilidade. A dispersão e o tamanho dos domínios assim como a interface entre os domínios e a matriz influenciam os processos de transferência de massa através da blenda. Portanto, os resultados obtidos para solubilidade e permeabilidade ao vapor de água podem ser relacionado com a análise morfológica, que revelou maior homogeneidade e melhor adesividade na interface para o laminado PLA/TPS1.

Observou-se que não houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) na permeabilidade ao vapor de água entre os laminados obtidos das blendas de

matriz TPS em função da composição do amido termoplástico corroborando os resultados obtidos na análise de solubilidade. Por outro lado, quando se compararam os valores da permeabilidade ao vapor de água das blendas onde a matriz é o PLA, observou-se que a composição do amido termoplástico em termos de amido granular e modificado alterou significativamente a permeabilidade ( $p < 0,05$ ). A blenda em que o amido termoplástico é composto somente por amido modificado (PLA/TPS1) apresentou a menor permeabilidade ao vapor de água ( $3,23 \pm 0,16 \text{ m.g.h}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) enquanto a blenda cujo amido termoplástico somente continha amido granular (PLA/TPS3) apresentou a maior permeabilidade ( $5,51 \pm 0,11 \text{ m.g.h}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ).

A redução da permeabilidade ao vapor de água pode ser atribuída ao amido modificado onde o ácido láctico presente atuou como compatibilizante. Autores que estudaram blendas poliméricas de amido e poliésteres adicionadas de ácidos orgânicos relatam que a compatibilização entre as macromoléculas dos polímeros ocorre devido às reações de esterificação onde ocorre o enxerto de grupos hidrofóbicos (éster) nas cadeias de amilose e amilopectina, contribuindo para a redução da permeabilidade ao vapor de água (NING et al., 2007; SHI et al., 2007; SHIRAI et al., 2013; GARCIA et al., 2014; OLIVATO et al., 2012; PORNSUKSOMBOON et al., 2016).

Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami. (2011) produziram filmes de amido de milho por *casting* e observaram redução de 57 % de permeabilidade ao vapor de água nas formulações que adicionaram ácido cítrico a 10 % (m/m) quando comparando com formulações as quais não utilizaram compatibilizante. Shi et al. (2008) produziram filmes por termomoldagem de amido de milho e poli (álcool vinílico) em uma proporção de 1: 3 e observaram redução de cerca de 70,5 % no grau de entumescimento dos filmes com 20 % (m/m) de ácido cítrico. Jiugao, Ning e Xiaofei (2005) produziram filmes de amido de milho plastificado com glicerol por extrusão e observaram que a adição de ácido cítrico ao amido termoplástico contribuiu conferindo certa hidrofobicidade, mesmo sob condições de umidade relativa elevada (75 a 100 % de UR). Os autores observaram que em filmes condicionados a 75 % de umidade relativa, o teor de água de equilíbrio das formulações sem ácido cítrico foi de 38 %, enquanto que nas formulações que adicionaram entre 0,6 e 3,0 % de ácidos cítrico o teor de água de equilíbrio foi de 23,6 % e atribuíram esse comportamento ao efeito reticulante do ácido cítrico.

A concentração de ácidos orgânicos é um fator importante em blendas de TPS e poliésteres pois permite a modificação da natureza hidrofílica e das propriedades mecânicas e térmicas (CONTRERAS; PERILLA; ENCISO, 2008). . Abdillahi et al. (2013) processaram por extrusão, misturas de farinha de trigo/PLA/glicerol, adicionado de ácido



cítrico entre 0 e 20 partes da mistura. Observaram que as misturas contendo entre 5 e 10 partes de ácido cítrico apresentaram valores mais baixos de permeabilidade ao vapor de água em comparação as misturas sem ácido cítrico. Porém, quando o ácido cítrico foi aumentado para 20 partes, a permeabilidade ao vapor de água aumentou. Os autores atribuíram este fato à plastificação e efeito hidrolítico ocasionado pela elevada concentração de ácido cítrico.

Desta forma, a redução da permeabilidade ao vapor de água verificada em PLA/TPS1, o qual foi utilizado amido modificado por ácido láctico na porção TPS pode ser positiva para possível aplicação deste laminado como embalagem primária em alimentos. Podendo ser utilizado na conservação de frutas e vegetais frescos ou minimamente processados, armazenados à temperatura ambiente, melhorando a qualidade e prolongando a vida útil destes produtos.

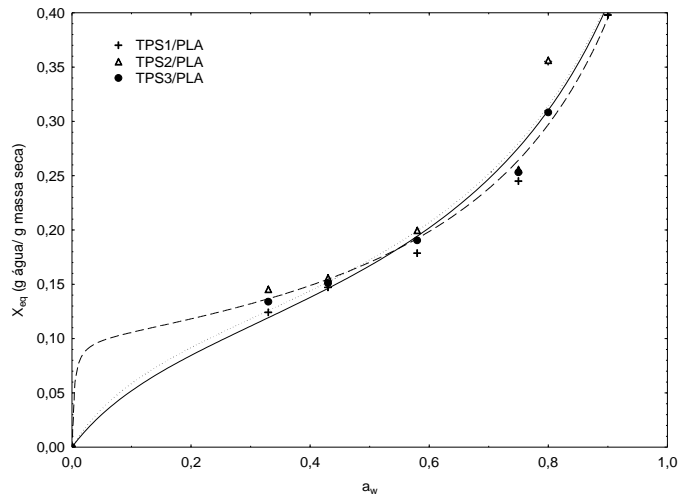
Portanto, conhecer a permeabilidade ao vapor de água é fundamental para a aplicação de filmes de amido, no entanto, não é uma propriedade restritiva. Um material muito permeável, como é o caso dos filmes de amido, poderá ser indicado para embalagem de vegetais frescos, enquanto que um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

#### **5.4.3 Isotermas de sorção**

Em materiais higroscópicos a água age como plastificante modificando as propriedades mecânicas e de barreira das embalagens produzidas a partir destes materiais. A água pode ser incorporada aos materiais em função da umidade relativa do ambiente onde os mesmos são condicionados. As isotermas de sorção relacionam a umidade relativa de equilíbrio e o teor de umidade do material a uma dada temperatura e pressão constantes. A determinação das isotermas de sorção são importantes para prever a hidratação de polímeros higroscópicos e as modificações nas propriedades mecânicas e de barreira devido à plastificação decorrente deste processo (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; GODBILLOT et al., 2006; PERDOMO et al., 2009).

As Figuras 8 e 9 apresentam as isotermas de sorção de umidade a 25 °C dos laminados elaborados com matriz TPS e matriz PLA, respectivamente.

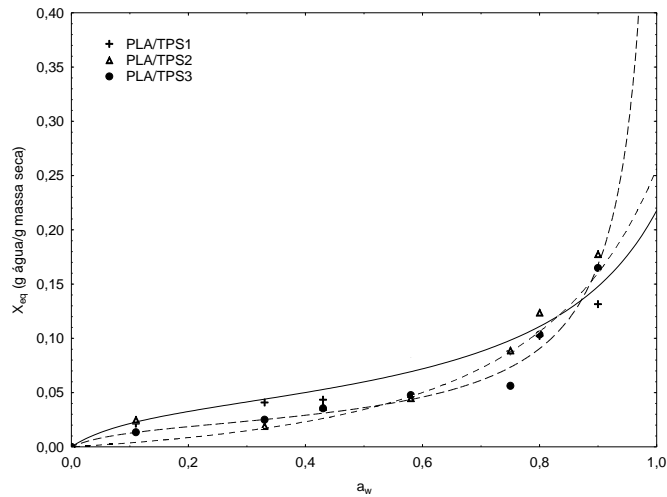
Figura 8 - Isotermas de sorção dos laminados de matriz TPS obtidos por extrusão e posterior termoprensagem.



Legenda = TPS/PLA e PLA/TPS: Formulações conforme descritas na Tabela 1.

Fonte: próprio autor.

Figura 9 - Isotermas de sorção de laminados de matriz PLA obtidos por extrusão e posterior termoprensagem.



Legenda = TPS/PLA e PLA/TPS: Formulações conforme descritas na Tabela 1.

Fonte: próprio autor.

As isotermas de sorção de umidade, para os laminados das matrizes TPS e PLA, foram do tipo sigmoidal II, sendo este um comportamento característico dos materiais hidrofílicos. Os laminados produzidos com matriz TPS apresentaram umidades de equilíbrio superiores aos laminados produzidos com matriz PLA em todas as faixas de atividade de água testadas.

Para os laminados de matriz TPS condicionados a UR de 90 % ( $A_w=0,9$ ) apresentaram valores de umidade de equilíbrio acima de 0,3 g de água/ g massa seca enquanto nos laminados de matriz PLA os valores de umidade de equilíbrio não ultrapassam 0,2 g de água/g de massa seca. Por exemplo, quando se comparam o laminado TPS1/PLA com o laminado PLA/TPS1 observa-se que a umidade de equilíbrio do material onde a matriz é TPS foi três vezes superior a dos laminados de matriz PLA.

Muller, Pires e Yamashita (2012) produziram por extrusão e moldagem por compressão, TPS utilizando 0,25 g de glicerol por g de amido e blendas de TPS/PLA contendo 0,3 g de PLA por g de TPS. Os autores avaliaram os laminados quanto a isotermas de sorção de umidade e relatam valores de umidade de equilíbrio próximos a 0,4 g de água/ g de massa seca em UR de 80% ( $A_w=0,8$ ) para os laminados de TPS e abaixo de 0,3 g de água/ g de massa seca para as blendas de TPS/PLA.

A natureza hidrofílica do amido fez com que os filmes obtidos com matriz TPS apresentassem maior capacidade de sorção de água do que os filmes com matriz PLA, o que foi observado por outros autores (ALVES et al., 2007; COSTA; MANSUR, 2008; MÜLLER; PIRES; YAMASHITA, 2012).

Dentre os laminados de matriz TPS não foram observadas diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) na umidade de equilíbrio no que se refere ao uso de amido granular ou modificado. Estes resultados condizem com os resultados encontrados para solubilidade e permeabilidade ao vapor de água que apresentaram o mesmo comportamento. Devido ao caráter higroscópico comum aos dois tipos de amido, os quais possuem três grupos funcionais (OH) que interagem com a água. Desta forma, fica evidente que características intrínsecas de cada amido como umidade, teor de ácidos totais e viscosidade não foram relevantes para alterar a interação com a água, mesmo após extrusados, plastificados e termoprensados.

Nas blendas de matriz PLA o uso do amido modificado diminuiu a umidade de equilíbrio em UR 90 % se comparado aos resultados obtidos quando utilizado amido granular o que pode ser associado ao processo de compatibilização da blenda devido à presença do ácido proveniente do amido modificado. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos para solubilidade e permeabilidade ao vapor de água onde o laminado PLA/TPS1 apresentou menores valores destes parâmetros quando comparados aos laminados PLA/TPS2 e PLA/TPS3.

A diferença de comportamento entre os materiais produzidos pode estar associada ao conteúdo de ácidos orgânicos no amido modificado, acarretando em aumento nas interações moleculares entre os componentes da blenda. A redução do número de grupos hidroxila por massa molar, pela inserção dos ácidos orgânicos e consequente inserção de grupos hidrofóbicos na cadeia do amido, pode ter contribuído para a redução da umidade de equilíbrio (KRISTO; BILIADERIS, 2007; SHI et al., 2008; GHANBARZADEH et al., 2011).

Os parâmetros do modelo de GAB ( $m_0$ , C e k) e os coeficientes de correlação dos ajustes estão apresentados na Tabela 5. O modelo de GAB ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais, da mesma forma que foi observado por outros autores que estudaram blends poliméricas biodegradáveis (MULLER; PIRES; YAMASHITA; 2012; SHIRAI, 2013). Por outro lado, observa-se que nos laminados de matriz TPS não foi possível a determinação experimental da umidade de equilíbrio dos materiais condicionados a 11 % de UR o que acarretou numa superestimação da umidade de equilíbrio do laminado TPS3/PLA pelo modelo para valores abaixo de 33 % de UR.

Tabela 5 - Parâmetros do modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção de água em filmes de TPS e PLA.

Amostras	$M_0$	K	C	$R^2$
TPS1/PLA	0,12	0,80	7,6	0,98
TPS2/PLA	0,12	0,80	9,4	0,99
TPS3/PLA	0,10	0,83	89,2	0,99
PLA/TPS1	0,04	0,82	10,9	0,98
PLA/TPS2	0,10	0,77	0,43	0,99
PLA/TPS3	0,02	0,98	12,2	0,98

$M_0$ , K e C – parâmetros do modelo de GAB, sendo  $M_0$  dado em g de água/g de sólidos secos. TPS/PLA e PLA/TPS: formulações conforme descritas na Tabela 1.

Fonte: próprio autor.

O valor do parâmetro C (constante de Guggenheim) está relacionado ao calor de sorção da monocamada, sendo relacionado à diferença na entalpia entre a monocamada e as multicamadas. Os valores encontrados para os laminados de matriz TPS foram superiores aos encontrados para os laminados de matriz PLA, embora os valores não tenham se ajustado adequadamente, este resultado condiz com o esperado e corrobora com os demais resultados de propriedade de barreira, visto a maior afinidade do amido em relação ao PLA com a água, estando de acordo com os valores encontrados por Malli et al (2005), Müller et al (2007) e Costa e Mansur (2008).

O valor de  $M_0$  refere-se a quantidade de água ligada em sítios de

sorção na monocamada. Ref Os laminados produzidos a partir de matriz TPS apresentaram valores elevados deste parâmetro, condizendo com os resultados obtidos para permeabilidade ao vapor de água, possivelmente em razão da elevada quantidade de grupos que atuam como sítios ativos para sorção de água.

O parâmetro **K**, está relacionado a medida de calor de sorção de água nas multicamadas, apresentou maiores valores para os laminados produzidos com matriz TPS. Porém, a diferença de valores entre as matrizes apresentou-se pequena, indicando que a composição dos filmes não influenciou em grandes alterações. Comportamento similar foi relatado por Mali et al (2006) no que se refere à concentração de plastificante

## 5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os laminados termoprensados, de matriz TPS/PLA e PLA/TPS com diferentes formulações foram avaliados mecanicamente através de ensaios de tração e apresentaram diferenças significativas nas propriedades quando comparados entre si, de acordo com os dados da Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico para os laminados termoprensados de matriz TPS/PLA e PLA/TPS.

Amostra	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
<b>TPS1/PLA</b>	0,80±0,20 <sup>a</sup>	6,51±1,94 <sup>b</sup>	16,9±2,07 <sup>a</sup>
<b>TPS2/PLA</b>	1,25±0,10 <sup>a</sup>	8,12±0,88 <sup>b</sup>	19,83±1,94 <sup>a</sup>
<b>TPS3/PLA</b>	1,90±0,26 <sup>a</sup>	10,43±0,81 <sup>c</sup>	24,20±3,96 <sup>a</sup>
<b>PLA/TPS1</b>	20,44±2,93 <sup>c</sup>	2,79±0,82 <sup>a</sup>	121,90±8,55 <sup>c</sup>
<b>PLA/TPS2</b>	12,96±1,01 <sup>b</sup>	2,46±0,28 <sup>a</sup>	95,18±5,21 <sup>b</sup>
<b>PLA/TPS3</b>	12,68±1,09 <sup>b</sup>	2,47±0,28 <sup>a</sup>	97,58±3,33 <sup>b</sup>

Média ± erro padrão. Na mesma coluna, letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as médias, pelo teste de Tukey. TPS/PLA e PLA/TPS: formulações conforme descritas na Tabela 1.

Fonte: próprio autor.

Para as duas matrizes analisadas, em todos os parâmetros, os resultados encontrados apresentaram diferença significativa entre si ( $p < 0,05$ ).

Para Tensão na ruptura observou-se que a amostra TPS1/PLA apresentou o menor valor (0,80 MPa) e amostra PLA/TPS1 o maior valor (20,44 MPa). Verificou-se também que os menores valores são encontrados nas amostras de matriz TPS, enquanto os maiores naquelas provenientes de matriz PLA. Destaca-se ainda, que as amostras de matriz TPS não

apresentaram diferença significativa entre si, diferentemente das amostras de matriz PLA, onde PLA/TPS1 diferiu significativamente das demais. Este fato pode estar relacionado à porção TPS da blenda a qual é constituída de amido modificado por ácido lático, que pode ter promovido a interação entre os polímeros imiscíveis, como descrito na literatura (SHI et al., 2008; DA ROZ et al., 2011; OLIVATO et al., 2014; GARCIA et al., 2014).

Uma característica de materiais a base amido é a menor rigidez, por ser higroscópico o material fica susceptível a alterações quando submetido a elevadas umidades relativas, elevando o conteúdo de água, possibilitando maior movimentação molecular (MALI et al., 2005).

A elevada umidade relativa (58 %) a que os laminados foram submetidos como forma de padronizar o condicionamento para análise mecânica, foi preponderante na redução da rigidez dos laminados de matriz TPS, corroborando para fragilidade na resistência a tração como mostram os resultados encontrados TPS1/PLA  $0,80 \pm 0,20$ , TPS2/PLA  $1,25 \pm 0,10$  e TPS3/PLA  $1,90 \pm 0,26$  valores estes inferiores aos encontrados para laminados de matriz PLA, PLA/TPS1  $20,44 \pm 2,93$ , PLA/TPS2  $12,96 \pm 1,01$  e PLA/TPS3  $12,68 \pm 1,09$  que em razão da inferior higroscopicidade, apresentam capacidade limitada de interação com a água, devido a presença de um único grupo (C=O) por unidade de repetição, capaz de fazer ligações de hidrogênio, como anteriormente discutido nas propriedades de barreira.

Segundo Yu et al. (2010) o poli(ácido lático) (PLA) é um polímero biodegradável que apresenta elevada rigidez, absorve pouca energia até a ruptura, o que implica na característica de ser quebradiço. Estando de acordo com os resultados de elevada resistência a tração, quando comparado aos laminados de matriz TPS o que condiz com a análise subjetiva.

O destaque da amostra PLA/TPS1 em relação aos demais laminados para resistência a tração, pode estar relacionado à porção TPS da blenda a qual é constituída de amido modificado, possuindo ácidos orgânicos em sua composição, sendo estes capazes de atuar com múltiplas funções, tais como compatibilizante ou agente de ligação cruzada, reduzindo a tensão interfacial entre os polímeros, promovendo a interação entre os mesmos, como descrito na literatura (GARCIA et al., 2011; OLIVATO et al., 2012; GARCIA et al., 2014). Desta forma, a influência dos ácidos orgânicos contidos no amido modificado, foi suficiente para incrementar a resistência a tração do laminado de matriz PLA, como relata Ning et al. (2007) que ao utilizar 2 % de ácido cítrico como compatibilizante para blends de TPE/PE promoveu um aumento na resistência a tração de 5,8 para 15,2 Mpa.

Os resultados obtidos para deformação na ruptura mostraram que as amostras de matriz PLA apresentam menores valores PLA/TPS1  $2,79 \pm 0,82$  %, PLA/TPS2  $2,46 \pm 0,28$  % e PLA/TPS3  $2,47 \pm 0,28$  % quando comparadas a matriz TPS, TPS1/PLA  $6,51 \pm 1,94$ , TPS2/PLA  $8,12 \pm 0,88$  e TPS3/PLA

10,43±0,81 sendo o menor valor observado em PLA/TPS1 com 2,46 % e o maior em TPS3/PLA com 10,43 %. Observa-se ainda, que dentre as amostras de mesma matriz PLA não foram verificadas diferença significativa, enquanto que para matriz TPS apenas TPS3/PLA diferiu estatisticamente das demais ( $p<0,05$ ).

Estes resultados corroboram com o observado nas microscopias, onde é possível visualizar que os laminados de matriz PLA apresentaram-se mais heterogêneos, com a presença de grânulos de amido intactos, podendo estes atuar como pontos de ruptura, o que pode ter influenciado em materiais com menor resistência a elongação quando comparados aos laminados de matriz TPS.

A resistência a fratura das blendas cuja matriz é TPS pode ser relacionada com a ductilidade característica de materiais a base de amido plastificado, que embora sejam mais frágeis apresentam-se mais flexíveis que o PLA, deformando mais até a ruptura.

Os resultados encontrados para elongação nos laminados de matriz TPS sugerem ter ocorrido influência do tipo de amido utilizado. Situação essa não evidenciada para os laminados de matriz PLA, onde a porção amido mostrou-se insuficiente para alterar a elongação significativamente.

O amido modificado utilizado como matriz nas blendas TPS1/PLA e TPS2/PLA pode ter atuado favorecendo a redução da elongação dos laminados. Os ácidos orgânicos presentes no amido modificado podem ter aumentado a aderência da interface entre as duas cadeias de polímero (TPS/PLA), fazendo com que uma maior interação fosse possível, tal como os resultados encontrados por Jiugao, Ning e Xiaofei (2005) que descobriram que aumentando o nível de (0,6 a 3,0 %) de ácido cítrico adicionado ao amido de milho termoplástico diminuiu o alongamento à ruptura das películas (de 150 a 100 %) e a resistência à tração (3,98 a 1.95 MPa). Este fenômeno não foi verificado na amostra TPS3/PLA a qual possui amido granular como matriz, reforçando a influência dos ácidos orgânicos como agente compatibilizante e justifica seu elevado valor comparado as demais amostras.

Para Módulo Elástico foi possível observar que as amostras TPS1/PLA e PLA/TPS1 apresentaram menor e maior valor, 16,9 e 121,9 MPa respectivamente. Tais amostras destacam-se, uma vez que também apresentaram menor e maior valor para tensão máxima. Diferenças significativas também foram observadas somente entre as amostras de matriz PLA, enquanto que aquelas de TPS não diferiram significativamente.

A baixa deformação e elevado módulo elástico dos laminados de matriz PLA obtidos no ensaio mecânico, condiz com os resultados da análise subjetiva, onde foi possível constatar um material rígido e quebradiço.

A amostra PLA/TPS1 cuja qual possui amido modificado na porção

TPS, apresentou superior resultado de rigidez, possivelmente devido a uma maior interação entre as fases da blenda, destacando a influência dos ácidos orgânicos presentes no amido modificado como agente compatibilizante (OLIVATO et al., 2012).

Os laminados de matriz TPS apresentaram maior flexibilidade, deformação elástica e por consequência, menor módulo elástico quando comparado aos laminados de PLA. Devido a superior capacidade de plastificar com a água ocorre uma maior mobilidade molecular do TPS tornando-o menos rígido. Desta forma, o emprego de TPS se torna limitado em aplicações onde a resistência mecânica seja um requisito primário, o que justifica a elaboração de blendas com polímeros de melhor desempenho mecânico tal como o PLA (SHIRAI, 2013). De todo modo, a utilização de laminados a base de TPS e PLA como embalagem pode melhorar a integridade estrutural de frutas e vegetais, protegendo de danos físicos causados pelo impacto mecânico, pressão, vibração e outros fatores mecânicos (KROCHTA; BALDWIN; NÍSPEROS-CARRIEDO, 1994; LIN; ZHAO, 2007).



## 6 CONCLUSÕES

A inserção de amido termoplástico (TPS) a partir de amido granular e modificado de mandioca e glicerol na formulação de blendas com Poli (ácido lático) (PLA) é viável, resultando em laminados com boa processabilidade por extrusão e termoprensagem, com propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água compatíveis para aplicação onde não haja necessidade de filmes de alta performance. A utilização de amido modificado por ácido lático, promove a redução do número de grupos hidroxila por massa molar, pela inserção dos ácidos orgânicos e consequente inserção de grupos hidrofóbicos na cadeia do amido, resultando em blendas com menor caráter hidrofílico.

As micrografias revelaram blendas imiscíveis, com a presença de domínios independente da matriz utilizada. No entanto, quando utilizado amido modificado observa-se uma redução no tamanho dos domínios de PLA nos laminados de matriz TPS e uma estrutura mais compacta e homogênea com melhor adesividade de interface entre matriz e domínios nos laminados de matriz PLA.

De acordo com os valores de solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e isothermas de sorção de umidade, os laminados de matriz TPS apresentaram desempenho significativamente inferior quanto as propriedades de barreira quando comparados aos laminados de matriz PLA. O uso do amido modificado diminuiu significativamente a interação dos laminados de matriz PLA com a água. Estando este fenômeno associado ao processo de compatibilização da blenda devido à presença do ácido proveniente do amido modificado.

Para as propriedades de tração, verificou-se que os menores valores de tensão e módulo de Young foram observados nos laminados de matriz TPS, enquanto o menor valor de deformação na Ruptura foi verificado para os laminados de matriz PLA.

O amido modificado pode ter atuado favorecendo a resistência a tração e superior rigidez dos laminados de matriz PLA e a redução da elongação dos laminados de matriz TPS. Os ácidos orgânicos presentes no amido modificado podem ter aumentado a aderência da interface entre as duas cadeias de polímero, fazendo com que uma maior interação fosse possível.

Pelos dados apresentados, é possível concluir que o amido modificado conferiu uma melhora significativa nas propriedades de barreira e mecânicas, sobretudo aos laminados de matriz PLA, apresentando-se uma alternativa interessante como compatibilizante.

Portanto, os laminados a base de TPS e PLA, sobretudo, elaborados com amido modificado, podem ser utilizados como embalagem destinada à conservação de alimentos, tais como frutas e vegetais frescos ou

minimamente processados. Sendo estes laminados inócuos para a saúde, indicados para armazenagem à temperatura ambiente, garantindo a integridade, melhorando a qualidade e prolongando a vida útil destes produtos.

## REFERÊNCIAS

ABDILLAH, H. et al. Influence of citric acid on thermoplastic wheat flour/poly (lactic acid) blends. II. Barrier properties and water vapor sorption isotherms. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 104-111, 2013.

ABRE - Associação brasileira de embalagens (2014). Associação Brasileira de Embalagem apresenta balanço do setor. Disponível em: <[www.abre.org.br](http://www.abre.org.br)>. Acesso em 14 mar. 2015.

ABRELPE - Associação brasileira de empresas de limpeza pública e resíduos especiais (2012). Panorama dos resíduos sólidos no Brasil. São Paulo. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2012.pdf>> Acesso em 29 out. 2014.

ADEGUNWA, M. O.; SANNI, L. O.; MAZIYA-DIXON, B. Effects of fermentation length and varieties on the pasting properties of sour cassava starch. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 42, p. 8428-8433, 2011.

ALVES, V. D. et al. Effects of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 2, p. 941-946, 2007.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros** (1º Ed.). Barueri, SP: Manole, 2007.

AOAC. Association of Official Analytical Chemistry. Official methods of analysis. EUA, 2005.

ASTM - D-833. Standard Terminology Relating to Plastics, 1991.

ASTM - D-882. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, 2002.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 111-122, 2004

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch-cellulose interaction in polysaccharide composites. **Polymer**, v. 42, p. 6565-6572, 2001.

BALAGOPALAN, C. **Cassava utilization in food, feed and industry**. In: HILLOCKS, R.J.; THRESH, J. M.; BELLOTTI, A. C. Cassava: Biology, Production and Utilization. CAB International, p. 301-318, 2002.

BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli ( $\epsilon$ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 1, p.43-47, 2007.

BASTIOLI, C. Global status of the production of biobased packaging materials. **Starch/Stärke**, v. 53, n. 8, p.351-355, 2001.

BELIBI, P. C. et al. Tensile and water barrier properties of cassava starch composite films reinforced by synthetic zeolite and beidellite. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 3, p. 339-346, 2013.

BERTAN, L.C.; **Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco**. 2003. 149p. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

BERTUZZI, M. A. et al. Water vapor permeability of edible starch based films. **Journal of food engineering**, v. 80, n. 3, p. 972-978, 2007.

BOGOEVA-GACEVA, G. et al. Natural fiber eco-composites. **Polymer composites**, v. 28, n. 1, p. 98-107, 2007.

BRASIL. Resolução RDC nº 263, 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 23 de setembro 2005.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros** (2º Ed.). São Paulo: Artliber, 2006.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

CARDÔSO, C. E. L. **Competitividade e inovação tecnológica na cadeia agroindustrial de fécula de mandioca no Brasil**. 2003. 207p. Tese

(Doutorado em Ciências – Economia Aplicada. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

CARVALHO, A. J. F. et al. Thermoplastic starch modification during melt processing: Hydrolysis catalyzed by carboxylic acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 387-390, 2005.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002, 221p. (Série: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino-americanas, v. 1).

CEREDA, M. P. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. 771p.

CEREDA, M. P.; DAIUTO, E. R.; VILPOUX, O. Metodologia de determinação de amido por digestão ácida em microondas. **Revista ABAM**, v. 2, n. 8, p. 1-29, 2004.

CHABRAT, E. et al. Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly (lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 238-246, 2012.

CHARLES, F.; GUILLAUME, C.; GONTARDA, N. A. Effect of passive and active modified atmosphere packaging on quality changes of fresh endives. **Postharvest Biology and Technology**, v. 48, n. 1, p. 22-29, 2008.

CHATAKANONDA, P.; DICKINSON, L. C.; CHINACHOTI, P. Mobility and distribution of water in cassava and potato starches by  $^1\text{H}$  and  $^2\text{H}$  NMR. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 25, p. 7445-7449, 2003.

CHISTÉ, R. C. et al. Qualidade da farinha de mandioca do grupo seca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 861-864, 2006.

CIACCO, C. F.; CRUZ, R. **Fabricação do amido e sua utilização**. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo, 1982.

CINELLI, P et al. Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly (vinyl alcohol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1147-1155, 2006.

CLASEN, S. H.; MÜLLER, C. M. O; PIRES, A. T. N. Maleic Anhydride as a Compatibilizer and Plasticizer in TPS/PLA Blends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 8, p. 1583-1590, 2015.

COLTELLI, M. B. et al. Poly(lactic acid) properties as a consequence of poly(butyleneadipate-co-terephthalate) blending and acetyl tributyl citrate plasticization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, n. 2, p. 1250-1262, 2008.

COLTRO, L.; DUARTE, L. C. Reciclagem de Embalagens Plásticas Flexíveis: Contribuição da identificação correta. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 128-134, 2013.

CONTRERAS, O. I. P.; PERILLA, J. E. P; ENCISO, N. A. A. A review of using organic acids to chemically modify starch. *Ingeniería e Investigación*, v. 28, n. 3, p. 47-52, 2008.

COSTA JR, E. S.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vínfilco) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1460-1466, 2008.

DAIUTO, E. R.; CEREDA, M. P. Características físicas e avaliação energética de géis de fécula de tuberosas submetidas ao estresse de esterilização. **Energia na Agricultura**, v. 21, n. 2, p. 45-60, 2006.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed Editora, 2010. 875p.

DA RÓZ, A. L. et al. Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n.1, p. 152-157, 2011.

DA SILVA, J. R.; DE ASSUMPÇÃO, R.; VEGRO, C. L. R. A inserção da fécula de mandioca no mercado de amido. **Informações econômicas**, v. 30, n. 7, p. 31-44, 2000

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 2, p. 147-161, 2006.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2º versão on-line. São Paulo: Artliber Publishers. 2008. Disponível em:

<<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em 08 out. 2014.

DI MARIA, F.; SORDI, A.; MICALE, C. Experimental and life cycle assessment analysis of gas emission from mechanically–biologically pretreated waste in a landfill with energy recovery. **Waste management**, v. 33, n. 11, p. 2557-2567, 2013.

DING, Q. et al. The effect of extrusion conditions on the physicochemical properties and sensory characteristics of rice-based expanded snacks. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 3, p. 283-289, 2005.

DORGAN, J. R. et al. Melt rheology of variable L-content poly (lactic acid). **Journal of Rheology (1978-present)**, v. 49, n. 3, p. 607-619, 2005.

DOI, Y. et al. Biodegradation of Biosynthetic and Chemosynthetic Polyhydroxyalkanoates. In: DOI, Y. ; FUKUDA, K (Eds.). **Biodegradable Plastics and Polymers**. Elsevier, 1994, p. 39-51.

DUBOIS. P.; NARAYAN. R. Biodegradable Compositions by Reactive Processing of Alyphatic Polyester/Polysaccharide Blends. **Macromolecular Symposia**. v. 198, p. 233-243, 2003.

FALLAHI, P.; MUTHUKUMARAPPAN, K.; ROSENTRATER, K. A. Functional and Structural Properties of Corn, Potato, and Cassava Starches as Affected by a Single-Screw Extruder. **International Journal of Food Properties**, v. 19, n. 4, p. 768-788, 2016.

FAYOSE, F. T.; OGUNLOWO, A.; HUAN, Z. Extrusion cooking on pasting properties and relative viscosity of selected starch crops. **African Journal of Agricultural Research**, v. 10, n. 7, p. 710-719, 2015.

FERRI, J. M. et al. The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly (lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. **Carbohydrate polymers**, v. 147, p. 60-68, 2016.

FISHMAN, M. L. et al. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, n. 4, p. 317-325, 2000.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis-uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811, 2006.

FRANCO, C. M. L. et al. **Propriedades do Amido. In: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**, Propriedades Gerais do Amido. Campinas: Fundação Cargill, 2001.

GARCIA, P. S. et al. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1507-1510, 2011.

GARCIA, P. S. et al. Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown film. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 305-312, 2014.

GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). **Journal of Polymer and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001.

GÁSPÁR, M. et al. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 3, p. 563-569, 2005.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 229-235, 2011.

GODBILLOT, L. et al. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v. 96, n. 3, p. 380-386, 2006.

GOERZ, R. Projeto especial de rosca com barreira facilita a extrusão de resinas recicladas. **Plástico Industrial**, v.38, p.64, 2001.

GOMES, A. M. M et al. Impact of annealing on the physicochemical properties of unfermented cassava starch (“Polvilho Doce”). **Starch-Stärke**, v. 56, n. 9, p. 419-423, 2004.

GONTARD, N. **Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten**. 1991. 174p. Tese (Doutorado) Université de Montpellier II, Montpellier, 1991.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.-L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

GOUVEIA, F. Indústria de alimentos: no caminho da inovação e de novos produtos. **Inovação Uniemp**, v. 2, n. 5, p. 32-37, 2006.



GUPTA, B.; REVAGADE, N.; HILBORN, J. Poly(lactic acid) fiber: an overview. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 4, p.455-482, 2007.

HERNANDEZ-IZQUIERDO, V. M. et al. Thermal transitions and extrusion of glycerol-plasticized whey protein mixtures. **Journal of Food Science**, v. 73, p. 169–175, 2008.

HOSENEY, R. C. **Principles of cereal science and technology**. American Association of Cereal Chemists (AACC), 1994.

HULLEMAN, S. H. D. et al. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, n. 4, p. 351-360, 1999.

HUNEAULT, M. A. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 119, p. 2439-2448, 2011.

ITO, E. N. et al. Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 83-92, 2004.

JIMÉNEZ, A. et al. Edible and biodegradable starch films: a review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058-2076, 2012.

JIUGAO, Y.; NING, W.; XIAOFEI, M.. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. **Starch-Stärke**, v. 57, n. 10, p. 494-504, 2005.

JOHN, R. P.; NAMPOOTHIRI, K. M.; PANDEY, A. Solid-state fermentation for L- lactic acid production from agro wastes using *Lactobacillus delbrueckii*. **Process Biochemistry**. v. 41, n. 4, p.759–763, 2006.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v. 40, n. 12, p. 4759, 1986.

KIM, S. H. et al. Mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and starch. **Korea Polymer Journal**, v. 6, p. 422–447, 1998.

KÓVACS, J. G.; TÁBI, T. Examination of starch preprocess drying and water absorption of injected-molded starch-filled poly(lactic acid) products. **Polymer Engineering and Science**, v. 51, n. 5, p. 843-850, 2011.

KOZLOWSKI, M. et al. Biodegradable blends of poly(L-lactide) and starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 1, p. 269-277, 2007.

KRISTO, E.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 1, p. 146-158, 2007.

KROCHTA, J. M. ; BALDWIN, E. A. ; NÍSPEROS-CARRIEDO, M. O. **Revestimentos comestíveis e filmes para melhorar a qualidade dos alimentos**. Pennsylvania, USA: Technomic, 1994.

KUCIEL, S.; LIBER-KNEC, A. Biocomposites on the base of thermoplastic starch filled by wood and kenaf fiber. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 3, n. 3, p. 269-274, 2009.

LABUZA, T. P.; BALL, L. N.; **Moisture sorption-practical aspects of isotherm measurement and use**. 2ª. Ed., Egan: American Association of Cereal Chemist, 2000.

LAWAL, O. S. et al. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 35, n. 1, p. 71-79, 2005.

LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review. **Polish Journal of Environment Studies**, v. 19, n. 2, p. 255-266, 2010.

LEONEL, M.; FREITAS, T. S. de; MISCHAN, M. M. Physical characteristics of extruded cassava starch. **Scientia Agricola**, v. 66, n. 4, p. 486-493, 2009.

LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing Technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 8, p.820-852, 2008.

LIMA, S. L. T. Reciclagem e biodegradação de plásticos. **Revista Científica do IMAPES**, v. 2, n. 2, p. 28-34, 2004.

LIN, D.; ZHAO, Y. Innovations in the development and application of edible coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 6, n. 3, p. 60-75, 2007.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 12, p. 1348-1368, 2009.

LUCKACHAN, G. E.; PILLAI, C. K. S. Biodegradable polymers - A review on recent trends and emerging perspectives. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 3, p. 637-676, 2011.

MA, X. et al. Properties of biodegradable citric acid modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 1, p. 1-8, 2009.

MA, X.; YU, J. The effects of plasticizers containing amide groups on the properties of thermoplastic starch. **Starch-Stärke**, v. 56, n. 11, p. 545-551, 2004.

MALI, S. et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 4, p. 453-460, 2006.

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizer effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283 - 289, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries (*Fragaria ananassa*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 24, p.7055-7011, 2003.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137 - 156, 2010.

MALI, S. et al. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, n. 4, p. 379-386, 2002.

MALIGER, R. B. et al. Compatibilization of starch-polyester blends using reactive extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 46, n.3, p. 248-263, 2006.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2005. 2044 p.

MARCON, M. J. A.; AVANCINI, S. R. P.; AMANTE, E. R. **Propriedades químicas e tecnológicas do amido de mandioca e do polvilho azedo**. Florianópolis: Editora da UFSC, 2007.

MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, n. 14, p. 6209-6219, 2001.

MATZINOS, P. et al. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, n. 1, p. 17-24, 2002.

MENDES, M. L. M. **Caracterização para fins industrial dos amidos nativo e modificados extraídos de amêndoas de sementes de manga, variedade Tommy Atkins**. 2011. 132p. Tese (Doutorado em Química e Bioquímica de Alimentos) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos polímeros**. São Paulo: Polígono, 1975.

MIRANDA, V. R; CARVALHO, A. J. F. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 353-360, 2011.

MMA; IDEC. Manual de educação para o consumo sustentável. Brasília: Consumers International/Ministério do Meio Ambiente/Ministério da Educação/Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/dmdocuments/publicacao8.pdf>> Acesso em 18 março de 2015.

MORAES, J. O. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. 2009. 88f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. **Macromolecular materials and engineering**, v. 276, n. 1, p. 1-24, 2000.

MÜLLER, C. M. O.; PIRES, A. T. N.; YAMASHITA, F. Characterization of thermoplastic starch/poly (lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 3, p. 426-434, 2012.

MÜLLER, C. M. O. **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**, 2007. 167f. Tese (Doutorado) - Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

MURARIU, M. et al. Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, n. 6, p. 636-646, 2008.

NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v.101, n.22, p.8493-8501, 2010.

NELSON, K. L.; FENNEMA, O. R. Methylcellulose films to prevent lipid migration in confectionery products. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 2, p. 504-509, 1991.

NING, W. et al. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 3, p. 446-453, 2007.

OLIVATO, J. B. et al. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 159-164, 2012.

OLIVATO, J. B et al. Mixture design applied for the study of tartaric acid effect on starch/polyester films. **Carbohydrate Polymers**. v. 92, n. 2, p. 1705 - 1710, 2013.

OLIVATO, J. B. et al. Physical and structural characterisation of starch/polyester blends with tartaric acid. **Materials Science and Engineering: C**, v. 39, p. 35-39, 2014.

PEDROSO, R. A.; DEMIATE, I. M. Avaliação da influência de amido e carragena nas características físico-químicas e sensoriais de presunto cozido de peru. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 24-31, 2008.

PERDOMO, J. et al. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 305-313, 2009.

PLASTICS EUROPE. **Plastics the facts**. Disponível em:  
<<http://www.plasticseurope.org/>> Acesso em: 08 out. 2014.

PORNSUKSOMBOON, K. et al. Properties of baked foams from citric acid modified cassava starch and native cassava starch blends. **Carbohydrate polymers**, v. 136, p. 107-112, 2016.

RAQUÉZ, J. M. et al. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 2, p. 159-169, 2008a.

RAQUÉZ, J. M. et al. In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt blends by reactive extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, n. 9, p. 1747–1754, 2008b.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 3, p.338-356, 2010.

REN, J. et al. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n.3, p. 576-582, 2009.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 2, p. 139-147, 2004.

ROSA, D. S. et al. The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly- $\beta$ -(hydroxybutyrate) and poly- $\beta$ -(hydroxybutyrate-co- $\beta$ -valerate). **Polymer Testing**, v. 23, n. 1, p. 3-8, 2004.

ROSA, D. S. et al. The influence of starch gelatinization on the rheological, thermal, and morphological properties of poly( $\epsilon$  – caprolactone) with corn starch blends. **Materials Science and Engineering**, v. 24, p. 663-670, 2004.

RINDLAVA, Å.; HULLEMAN, S. H. D.; GATENHOLMA, P. Formation of starch films with varying crystallinity. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, n. 1, p. 25-30, 1997.

SANTISOPASRI, V. et al. Impact of water stress on yield and quality of cassava starch. **Industrial crops and products**, v. 13, n. 2, p. 115-129, 2001.

SANTOS, D. Valorização energética de resíduos sólidos urbanos: materiais para caldeiras de centrais de incineração. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 25, n. 2, p. 98-120, 2013.

SARANTÓPOULOS, C. G. L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SASAKI, T.; YASUI, T.; MATSUKI, J. Influence of non-starch polysaccharides isolated from wheat flour on the gelatinization and gelation of wheat starches. **Food Hydrocolloids**, v. 14, n. 4, p. 295-303, 2000.

SEAB. Secretaria da agricultura e do abastecimento do Paraná. **Mandiocultura – Análise da conjuntura Agropecuária**. 2012. Disponível em:

<[http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandiocultura\\_2012\\_13.pdf](http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandiocultura_2012_13.pdf)> Acesso em 10 out. 2014.

SEBIO, L. **Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira**. 2003. 158 p. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

SHI, R. et al. Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n.1, p. 574-586, 2007.

SHI, R. et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 748-755, 2007.

SHI, R. et al. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 4, p. 763-770, 2008.

SHIRAI, M. A. **Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a base de amido e poli (ácido láctico) produzidos por extrusão termoplástica**. 2013.

153p. Tese (Doutorado) – Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

SILVA, G. de O. da et al. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Food Science and Technology (Campinas)**, p. 188-197, 2006.

SOARES, F. C. **Laminados de poli(ácido láctico)/amido termoplástico recobertos com quitosana reticulada: obtenção e avaliação das propriedades físico-químicas**. 2012. 87p. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

SOUZA, R.; ANDRADE, C. Investigation of the gelatinization and extrusion processes of corn starch. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, p. 17-24, 2002.

STATSOFT, INC. Statistica (data analysis software system), version 7. 2007.

TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. **Carbohydrate Polymers**. v. 85, p. 7-16, 2011.

TAO, Y.; YAN, L.; JIE, R. Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.19, n.3, p.651-655, 2009.

TEIXEIRA, E. de M. et al. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 61-68, 2012.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Gelatinization, pasting and retrogradation**. Starches. St Paul: American Association of Cereal Chemists, 1999.

TSUJI, H.; IKADA, Y. Crystallization from the melt of poly (lactide) s with different optical purities and their blends. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 197, n. 10, p. 3483-3499, 1996.



URAYAMA, H.; MOON, S. I.; KIMURA, Y. Microstructure and thermal properties of polylactides with different L- and D-unit sequences: importance of the helical nature of the l-sequenced segments.

**Macromolecular Materials and Engineering**, v. 288, n. 2, p. 137–143, 2003.

VAN DEN EINDE, R. M. et al. Molecular breakdown of corn starch by thermal and mechanical effects. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 4, p. 415-422, 2004.

VAN SOEST, J. J. G. et al. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, n. 1, p. 11-22, 1996.

VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in biotechnology**, v. 15, n. 6, p. 208-213, 1997.

VILPOUX, O.; AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: Cereda, M.P. Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, 2003, cap. 18, p.499-529.

VINK, E. T. H. et al. Application of life cycle assessment to Nature Works™ polylactide (PLA) production. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 403-419, 2003.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable Polymers. **Materials**. v. 2, n. 2, p.307- 344, 2009.

WANG, H.; SUN, X. Z.; SEIB, P. Effects of starch moisture on properties of wheat starch/poly(lactic acid) blend containing methylenediphenyl diisocyanate. **Journal of Polymer and the Environment**, v. 10, n. 4, p. 133–138, 2002.

WANG, N.; YU, J.; MA, X. Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion. **Polymer International**, v. 56, n. 11, p. 1440-1447, 2007.

WANG, Y.; PADUA, G. W. Tensile properties of extruded zein sheets and extrusion blown films. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 288, n. 11, p. 886-893, 2003.

WING, Robert E. Starch citrate: preparation and ion exchange properties. **Starch-Stärke**, v. 48, n. 7-8, p. 275-279, 1996.

XIE, F. et al. Starch-based nano-biocomposite. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1590-1628, 2013.

YOKESAHACHART, C.; YOKSAN, R. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly(lactic acid). **Carbohydrate Polymers**. v. 71, n. 1, p. 22 - 31, 2011.

YU, J.; GAO, J.; LIN, T. Biodegradable thermoplastic starch. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 62, n. 9, p. 1491-1494, 1996.

YU, T. et al. Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly (lactic acid)/ramie composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 4, p. 499-505, 2010.

ZANELA, J. et al. Laminados biodegradáveis de blendas de amido de mandioca e poli (vinil álcool): efeito da formulação sobre a cor e opacidade. **Polímeros**, v. 25, n. 3, p. 326-329, 2015.

ZAIDUL, I. S. M. et al. Correlation between the compositional and pasting properties of various potato starches. **Food Chemistry**, v. 105, n. 1, p. 164-172, 2007.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 376-383, 2009.